Handbuch der mikroskop. Technik

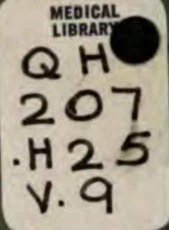
unter Mitwirkung von

Dr. J. Donau, Graz (Mikrochemische Technik) — Hanns Günther, Zürich (Das Mikroskop und seine Nebenapparate) — Oskar Heimstädt, Wien (Technik des Ultramikroskops und der Spiegelkondensoren) — C. Leiss, Berlin-Steglitz (Das Polarisationsmikroskop und seine Nebenapparate) — Dr. Ad. Reitz, Stuttgart (Bakteriologische Technik) — Dr. C. Schneiderhöhn, Berlin (Mineralogische Mikroskopie) — Prof. Dr. F. Sigmund, Teschen (Botanische Mikrotechnik — Dr. Georg Stehli, Stuttgart (Mikrotomie) — Dr. G. Steiner, Zürich (Technik der Hydrobiologie und Planktonkunde) — Oberlehrer F. P. Wimmer, München (Mikroprojektion) u. A.

herausgegeben

von der

Redaktion des „Mikrokosmos"



Die Arbeitsmethoden der Mikrochemie

unter besonderer Berücksichtigung der quantitativen Gewichts-Analyse

von

Dr. J. Donau



Geschäftsstelle d. „Mikrokosmos" Franckh'sche Verlagshandlung, Stuttgart



Handbuch der mikroskopischen Technik

IX. Teil

Arbeitsmethoden der Mikrochemie

mit besonderer Berücksichtigung der quantitativen Gewichtsanalyse

Handbuch

der

mikroskopischen Technik

unter Mitwirkung

von

Dr. J. Donau, Graz (Mikrochemische Technik) — Hanns Günther, Zürich (Das Mikroskop und seine Nebenapparate) — Oskar Heimstädt, Wien (Technik des Ultramikroskops und der Spiegelkondensoren) — C. Leiß, Berlin-Steglitz (Das Polarisationsmikroskop und seine Nebenapparate) — Dr. Ad. Reitz, Stuttgart (Bakteriologische Technik) — Dr. C. Schneiderhöhn, Berlin (Mineralogische Mikroskopie) — Prof. Dr. F. Sigmund, Teschen (Botanische Mikrotechnik) — Dr. Georg Stehli, Stuttgart (Mikrotomie) — Dr. G. Steiner, Zürich (Technik der Hydrobiologie und Planktonkunde) — Oberlehrer F. P. Wimmer, München (Mikroprojektion) u. A.

herausgegeben

von

der Redaktion des „Mikrokosmos"

IX.

Arbeitsmethoden der Mikrochemie

mit besonderer Berücksichtigung der quantitativen Gewichtsanalyse

Von

Dr. Julius Donau

Geschäftsstelle des Mikrokosmos: Franckh'sche Verlagshandlung, Stuttgart

Arbeitsmethoden der Mikrochemie

mit besonderer Berücksichtigung der quantitativen Gewichtsanalyse

Von

Dr. Julius Donau

Mit 35 Abbildungen



Geschäftsstelle des Mikrokosmos: Franckh'sche Verlagshandlung, Stuttgart

Inhalt.

Vorwort.

Die analytische Mikrochemie bezweckt, bei möglichst geringem Material- und in zweiter Linie auch kleinem Zeitaufwande, die verschiedenen Elemente in Stoffgemischen aufzufinden und zu bestimmen. Sie hat sich, was die qualitative Seite anbelangt, schon längst zu einem ernst zu nehmenden Zweig der analytischen Chemie ausgebildet und auch die quantitativen Methoden, zum Teil noch kaum bekannt, versprechen mit Sicherheit, erfolgreiche Forschungsmittel zu werden. Je genauer und empfindlicher sich die Art der Untersuchung gestaltet, desto klarer und verständnisvoller wird unser Einblick in die Arbeitsweise der Natur, desto näher rückt die Lösung des Problems von der Umwandlungsfähigkeit der Elemente und die Beantwortung anderer bisher noch ungelöster Fragen.

Die **Vorteile** der Mikrochemie gegenüber der makrochemischen Methode sind mannigfach. Die letztere verlangt oft viele Kilogramm oder hunderte von Litern Ausgangssubstanz, um darin Spuren bestimmter Stoffe nachweisen zu können, während mittels der ersteren der Nachweis schon mit einigen Gramm leicht gelingt. So läßt sich z. B. in 10 bis 15 Gramm Kochsalz (Steinsalz) oder in etwa 1/4 Liter Meerwasser (Adria) das Gold leicht nachweisen. Makrochemisch würde der Versuch vielleicht nicht einmal mit 20 Kilogramm, bezw. 300 Litern gelingen! Die Vorteile der **quantitativen** Mikrochemie sind noch größer: sie ermöglicht es, Stoffmengen zu bestimmen, die man bisher kaum schätzungsweise feststellen konnte. In der Tat, wenn man in wenigen Milligramm einer beispielsweise chlorhaltigen Substanz das Chlor, oder in wenigen Gramm silberhaltigen Bleiglanzes das Silber zu bestimmen hätte, so erschiene es von vornherein aussichtslos, mit der Arbeit zu beginnen. Gesetzt den Fall, man würde die Substanz lösen, in einem Schälchen das Chlor fällen, das Chlorsilber dann nach der gewöhnlichen Art auf ein Filterchen oder in einen Goochschen Tiegel filtrieren und vorschriftsmäßig weiter behandeln, so könnten die erzielten Resultate nur zufällig richtig ausfallen. Denn, abgesehen von der technischen Schwierigkeit, ein ganz kleines Filterchen zu benützen, wird das Filter gegenüber den geringen Niederschlagsmengen immer noch viel zu groß sein und sie beim Veraschen beeinflussen, andererseits wird ein gewöhnlicher Goochscher Tiegel niemals eine solche Gewichtskonstanz zeigen, daß man darin so kleine Niederschlagsmengen genauer als auf einige Prozente zur Wägung bringen könnte.

Von ganz besonderer Bedeutung dürfte die Anwendung der Mikrochemie bei der Untersuchung (z. B. Atomgewichtsbestimmungen) seltener und nur in Spuren vorkommender Stoffe werden. Man denke an das **Radium**. Die Chemie dieses Stoffes ist bislang so gut wie unbekannt. Der Grund liegt in der Kostbarkeit des Materials und vielleicht auch in der Gefährlichkeit, mit größeren Mengen davon längere Zeit zu hantieren. Aber ein bis zwei Milligramm sind schon leichter zugänglich und minder gefährlich, und diese Menge würde zu quantitativen Versuchen hinreichen. Man könnte verschiedene Salze herstellen und ihre Eigenschaften ermitteln, eine quantitative chemische Bestimmungsmethode ausarbeiten, das Radium in organische Komplexe einführen, — und so diesem rätselhaften Element noch manches Neue abgewinnen.

Die Untersuchung des **Harnes**, **Blutes**, der **Milch**, verschiedener Pflanzenteile usw. auf den Gehalt an anorganischen Stoffen

ist in den Fällen, wo nur wenig Versuchsmaterial zur Verfügung steht, nur durch die Anwendung mikrochemischer qualitativer und quantitativer Arbeitsmethoden durchführbar.

Die Zusammensetzung von Wertobjekten (Schmuckgegenständen, Altertümern und Münzen) kann auf mikrochemischem Wege in der Regel ohne nennenswerte Beschädigung der Objekte ermittelt werden.

Der Preis mancher Reagenzien, z. B. des Nitrons bei der Salpetersäure- oder des Dimethylglyoxims bei der Nickelbestimmung, der sich bei makrochemischen Bestimmungen stark fühlbar macht, kommt bei den hier angewandten Mengen von wenigen Milligramm kaum mehr in Betracht. Der Verwendung von Quarz- und Platingefäßchen steht der Quarz- und der hohe Platinpreis nicht mehr im Wege. Aus Folie hergestellte Platinschälchen mit einem Fassungsraum von etwa einem Kubikzentimeter wiegen nur einige Hundertstelgramm.

Die hervorragende Bedeutung der Mikrochemie für die verschiedenen Richtungen der Analytik ist somit als erwiesen zu betrachten, und es soll der Zweck dieser Arbeit sein, die einzelnen Methoden zu beschreiben, ihre Vorzüge und Nachteile hervorzuheben und den Lernenden zu ermuntern, sich selbst neue Pfade zu bahnen und so das weite Gebiet erschließen zu helfen. Als Leitfaden für den qualitativen Teil benutzte der Verfasser die Lehrbücher von Behrens, Emich und Schoorl, für den quantitativen Abschnitt vor allem die eigenen, im Laufe der letzten Jahre gesammelten Erfahrungen.

Graz, im Januar 1913.

Dr. Julius Donau.

Erster Teil: Arbeitsmethoden der qualitativen Mikrochemie.

Erstes Kapitel.

Die Behandlung kleiner Niederschlagsmengen.

Die mittels der Gruppenfällungen (vgl. unten) erhaltenen Niederschläge können behufs ihrer Weiterverarbeitung von ihren Flüssigkeiten auf verschiedene Arten getrennt werden: durch sogen. Abschleppen, durch Zentrifugieren, durch Filtration und durch Sublimation. Zunächst sei über das Fällen das Nötigste gesagt.

I. Das Fällen.

Die Fällungen werden entweder auf dem Objektträger (gewöhnlich erst bei den Endreaktionen) oder in flachen, mit einem Schnabel versehenen Glas-, Quarz- oder Platinschälchen vorgenommen. Die letzteren kann man, wie später gezeigt werden soll, leicht selbst anfertigen. Die Fällung wird zunächst an einem möglichst kleinen Teil der zur Verfügung stehenden Lösung versucht und dann erst die zur vollständigen Untersuchung nötige Menge gefällt. Zum Übertragen kleiner Flüssigkeitsmengen sowie zum Einführen der Reagenzien bedient man sich feiner Glas- oder Platinösen. Sie werden in verschiedenen Größen vorrätig gehalten; ihr Fassungsraum wird durch Auswägen annähernd bestimmt. Beim Arbeiten mit etwas größeren Mengen werden fein ausgezogene Pipettchen gute Dienste leisten. Die zur Fällung nötige Flüssigkeitsmenge wird sich natürlich nach deren Konzentration sowie den zur Verfügung stehenden Probemengen richten müssen. Die entstandenen Niederschläge sollen jedenfalls augenscheinlich in Mengen vorliegen, die deren Weiterverarbeitung und schließliche Identifizierung ermöglichen.

II. Das Abschleppen.

Unter Abschleppen versteht man das Trennen der Lösung vom Niederschlag auf einem einzigen Objektträger. Es wird etwa in folgender Weise ausgeführt: Die Fällung wird in einer der Ecken des Objektträgers vorgenommen; dem Niederschlag werden einige Minuten Zeit zum Absetzen gelassen. Hierauf wird bei schwacher Neigung die klare Lösung mittels eines Platindrahtes durch langsames und stetiges Ziehen eines Flüssigkeitsfadens von ein bis zwei Millimeter Breite in eine andre Ecke des Objektträgers übergeführt. In dem Maße, wie hier der Flüssigkeitsfaden zu einem Tropfen ausgeweitet wird, strömt die Lösung nach. Schließlich wird der Objektträger ziemlich steil aufgerichtet, die letzten Reste klarer Flüssigkeit werden durch Streichen mit dem flach angelegten Platindraht in den untern Tropfen übergeführt und der Verbindungskanal mit einem Röllchen Filtrierpapier durchschnitten. Nun kann der Objektträger wieder flacher gelegt und der Niederschlag durch Zufügen von Wassertröpfchen aus einer kapillaren Pipette gewaschen werden. Diese Trennungsmethode gelingt nicht bei allen Niederschlägen gut; bei vielen, z. B. bei Kieselsäure, Eisen-, Aluminium- oder Magnesiumhydroxyd, kann man sie erst nach vorherigem Abdampfen und behutsamem Aufweichen des Rückstandes mit einem geeigneten Lösungsmittel anwenden.

III. Das Zentrifugieren.

Zum Zentrifugieren kann man sich kleiner Laboratoriumszentrifugen mit Handantrieb (Abb. 1) bedienen. Den Apparaten sind Aufsätze beigegeben, von denen der eine für Proberöhren von etwa 15 ccm Inhalt bestimmt ist. Für kleinere Eprouvetten und Spitzröhrchen, die zur Aufnahme geringerer Flüssigkeitsmengen dienen, ist kein besonderer Aufsatz nötig, da man sie, in Papier oder Watte eingewickelt, einfach in die großen Röhren einsetzen kann.

Selbstverständlich ist aber ein zweiter Aufsatz für kleine Proberöhren bequemer. Diese Zentrifugen sind in der Regel für zweierlei Geschwindigkeit eingerichtet, z. B. für 2000 und 6000 Umdrehungen in der Minute. Über den

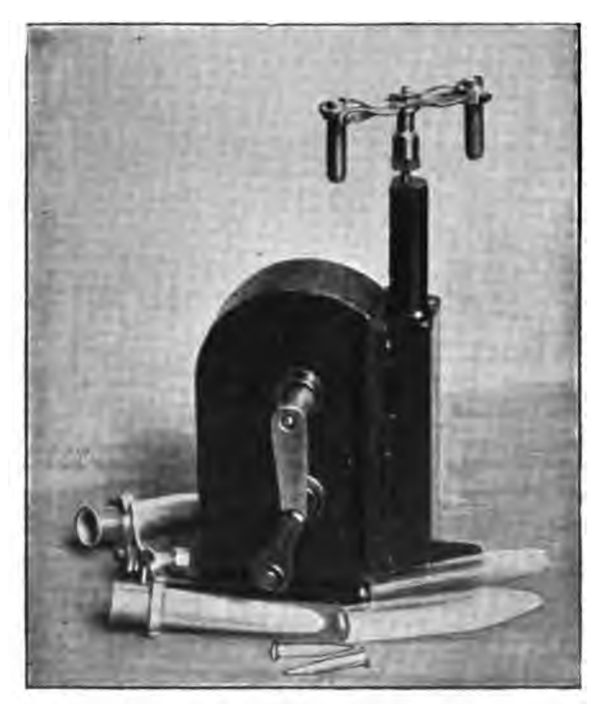


Abb. 1. Laboratoriumszentrifuge.
Aufgesetzt der Schleuderapparat für kleine Probierröhrchen, unten große Probierröhren und Spitzröhrchen.

Schleuderapparat wird zur Vermeidung von Unfällen ein Schutzmantel aus Blech gestülpt. Zur Zentrifugierung kommt die den Niederschlag enthaltende Flüssigkeit in die dem Apparat beigegebenen Proberöhren, bei geringeren Mengen in kleinere, in eine stumpfe Spitze auslaufende Spitzröhrchen, bei ganz kleinen Flüssigkeitsmengen aber in Kapillaren, die nachträglich ungefähr 1 cm von einem Ende zusammengeschmolzen werden. Das Zentrifugieren bis zum vollständigen Absetzen des Niederschlags dauert je nach seiner Feinheit und Schwere verschieden lange, jedoch selten über einige Minuten. Nach der Zentrifugierung wird die über dem Niederschlag befindliche klare Lösung z. B. mittels einer am besten rechtwinklig gebogenen Kapillarpipette sorgfältig abgehoben und eventuell in ein zweites Proberöhrchen ausgeblasen. Um den Niederschlag noch zu waschen, wird er in der Waschflüssigkeit suspendiert, neuerdings zentrifugiert und die klare Flüssigkeit abgehoben; dies wird so oft wiederholt, bis der Niederschlag rein ist. Um das Absetzen sehr geringer Mengen von Niederschlägen zu beschleunigen, setzt man gleich zu Anfang eine geeignete unlösliche Substanz (z. B. Bariumsulfat, Chlorsilber, Kalomel, Stärke, Jodoform oder Azetanilid) zu. Der Bodensatz, der meist die Konsistenz von Tubenfarben hat, wird mittels einer kleinen Federfahne, eventuell nach dem Zusatze eines Tropfens Wassers zum Ausfließen gebracht und weiter verarbeitet, oder besser gleich im Röhrchen gelöst.

IV. Das Filtrieren.

Wo es sich um eine möglichst quantitative Trennung des Niederschlags handelt, wenn man z. B. nur geringe Mengen der zu untersuchenden Probe zur Verfügung hat, ist das Filtrieren des Niederschlags am Platze. Von den bis jetzt bekannt gewordenen Filtrationsmethoden für kleine Niederschlagsmengen sei die nachfolgende als die zweckmäßigste an der Hand von Abb. 2 eingehender beschrieben.

In Abb. 2 ist K die „Filtrierkapillare", die die Rolle des Trichters spielt. Sie besitzt einen inneren Durchmesser von etwa 1 mm, ist oben eben poliert und in passender Weise in die Glocke G eingesetzt. Diese Glocke ist eine abgesprengte sogenannte Woulfsche Flasche, die auf eine

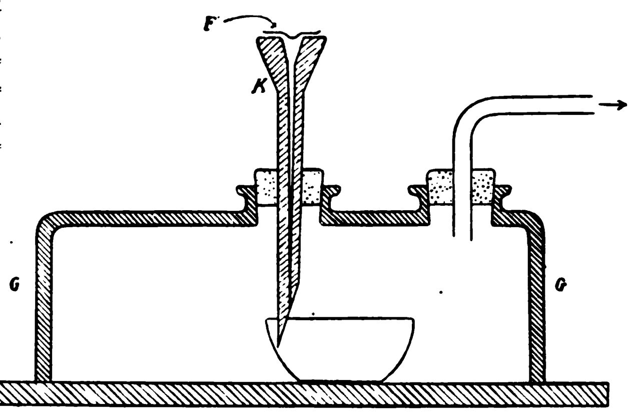


Abb. 2. Einfache Saug- u. Filtervorrichtung für mikrochemische Untersuchungen.

entsprechend große, ziemlich dicke (wegen der Gefahr des Eindrückens bei starkem Saugen) Glastafel gut aufgeschliffen ist. Zur besseren Dichtung wird noch mit Vaselin ein-

gefettet. Durch den zweiten Hals der Glocke führt ein dicht eingesetztes Glasrohr durch einen Hahn mit Schwanzbohrung zu einem Dreiweghahn, der einerseits mit der Wasserstrahlpumpe, andererseits mit einem Aspirator in Verbindung steht (vgl. die schematische Abb. 3).

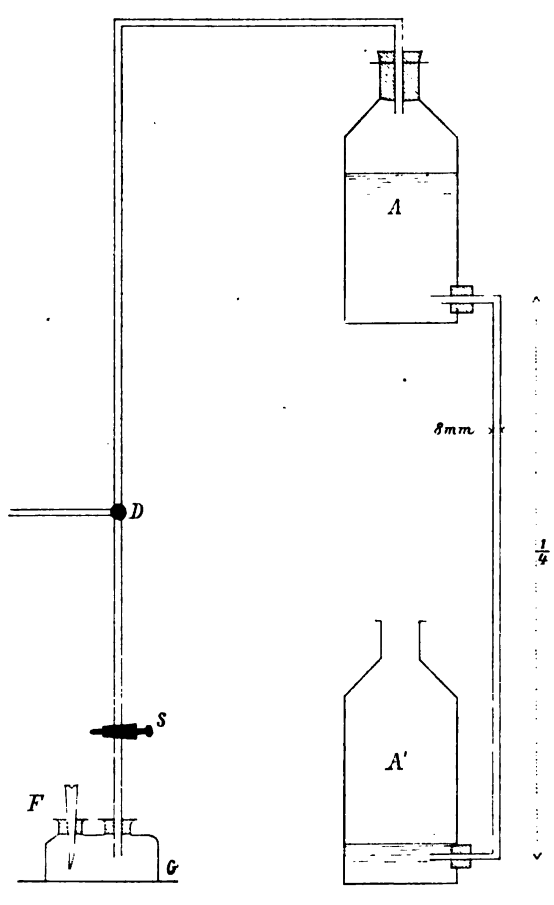


Abb. 3. Schema einer Mikrofiltrationsvorrichtung.

Mittels des Dreiweghahnes D kann man durch passende Hahnstellung nach Belieben durch F stark oder schwach saugen oder den ausgelaufenen Aspirator A wieder füllen. Durch den Hahn S, der auch noch eine Schwanzbohrung besitzt, kann in der Glocke jederzeit Atmosphärendruck hergestellt werden, worauf man das auf F liegende Filter von der Filterkapillare leicht abheben kann.

Die Filter können Papier-, Asbest- oder Platinschwammfilter sein. Für qualitative Zwecke sind meistens die Papierfilter vorzuziehen. Das sind kreisrunde, mittels eines Locheisens ausgestanzte Filterpapierscheibchen mit einem Durchmesser von 6—8 mm. Beim Filtrieren wäßriger Lösungen fettet man den Scheibchenrand durch Andrücken gegen eine angewärmte, mit etwas Vaselin bestrichene Glasröhre von gleichem Durchmesser ein; dadurch wird ein Überdenrandsteigen des Niederschlags beim Filtrieren vermieden. Für helle Niederschläge verwendet man wohl auch schwarzes Filterpapier.

Die Herstellung der Asbest- und Platinschwammfilterschälchen, von denen die letzteren besonders beim quantitativen Arbeiten ausgedehnte Verwendung finden, ist im zweiten Teil auf S. 50 beschrieben.

V. Die Mikrosublimation.

Zur Trennung von Gemischen und zur Isolierung einzelner Stoffe kann in vielen Fällen die Mikrosublimation mit Erfolg angewendet werden. Sie liefert gute Resultate z. B. bei der Trennung der Metallchloride der Silbergruppe. Als Träger der Proben können bei niedrigen Temperaturen Stücke von zerbrochenen Objektträgern, für höhere Temperaturen platt geschlagene Drähte von Eisen, Nickel, dünne Glimmerplättchen usw. dienen. Der bei der Sublimation zu beobachtende Vorgang ist etwa folgender: Ein bis zwei Milligramm der zu prüfenden Substanz werden mit Wasser oder Salzsäure als Brei auf das Ende eines plattgeschlagenen Drahtes oder Glimmerstreifens gebracht, der über der Spitze einer leuchtenden Flamme von etwa 15 mm Höhe 5 mm hinter der Probe erhitzt wird. Dabei wird ein Objektträger, den man in der linken Hand ein wenig abwärts geneigt hält, so gegen den Draht oder den Glimmerstreifen gestützt, daß die Probe sich knapp 2 mm unter dem Glase befindet. Dann wird der Draht in gleichmäßiger Bewegung durch die Spitze der Flamme gezogen, wobei die linke Hand mit dem Objektträger folgen muß. Der Erfolg hängt wesentlich davon ab, daß die Probe genügende Hitze erhält, während das Glas verhältnismäßig kalt bleiben soll. Wird es zu heiß, oder hält man es in zu großem Abstand von der Probe, so breiten sich die Beschläge zu weit aus und sind fast unbrauchbar. Um eine Sublimation „im geschlossenen Raum" auszuführen, verfährt man in folgender Weise: Die Substanz wird auf ein Glimmerplättchen gelegt, das sich auf einem Drahtring befindet. Auf das Plättchen kommt ein ausgeglühter und nachher mittels eines Schraubstocks gepreßter Asbestring

von ungefähr 1 cm Öffnung und 1 mm Dicke. Auf den Asbestring wird schließlich der Objektträger aufgelegt. Auf diese Weise gelingt es, eventuell unter Anwendung des Gebläses, außer Bleichlorid auch schwerer flüchtige Stoffe, wie Kalium- und Natriumsulfat zu sublimieren. Manche Substanzen kann man ohne weitere Vorbereitung der Sublimation unterwerfen. Dazu reicht man mit Temperaturen unter 300° aus. Als erste sublimieren Ammonkarbonat und Ammonchlorid; nur wenig über 100° folgen die Oxalsäure und das Ammonoxalat. Die erhaltenen Beschläge sind durchweg leicht löslich, können z. B. oft durch bloßes Anhauchen in Lösung und mit Ausnahme des Ammonkarbonats auch zur Kristallisation gebracht werden. Bei 150° beginnt der Schwefel zu sublimieren, bei 200° erscheinen Beschläge von Quecksilber, Arsentrioxyd, Quecksilberchlorid u. a. Bei einer etwas höheren Temperatur kommt das Quecksilberoxydulsalz, an der Schwärzung durch Ammoniak leicht kenntlich, an die Reihe. Bei ungefähr 300° sublimieren Selen, Schwefelquecksilber, Arsensulfid, Zersetzungsprodukte von Ammonsulfat, und die Chloride von Antimon, Zink und Blei. Manche Substanzen müssen erst durch Erwärmen mit Salpetersäure, Abdampfen und Befeuchten mit Wasser für die Sublimation vorbereitet werden. Derartige Proben können der Reihe ihrer Flüchtigkeit nach Anflüge folgender Elemente und Verbindungen liefern: Schwefel, Selen, Selendioxyd, Arsensesquioxyd, Quecksilber, Tellur, Tellurdioxyd, Antimonoxyd.

Zweites Kapitel.

Die Methoden der qualitativen Analyse.

Zur Identifizierung kleiner Stoffmengen sind im Laufe der Zeit verschiedene Methoden ausgearbeitet worden. Zum Teil sind es spezifisch mikrochemische Methoden, wie die der Kristallfällung und Färbung von Gespinstfasern, zum Teil aber aus der gewöhnlichen analytischen Praxis entnommene, einem Mindestmaß von Ausgangssubstanz angepaßte Arbeitsweisen, wie die spektroskopischen und kolorifkopischen Methoden, Perlenfärbungen und Glühreaktionen. Außer diesen sollen im nachfolgenden auch noch die Lumineszenz- und Kapillaranalyse kurz beschrieben werden.

I. Die Kristallfällung.

Diese Methode besteht in der mikroskopischen Untersuchung von bestimmten Stoffen zukommenden, besonders charakteristischen Kristallformen. Dabei kommt in erster Linie das chemische Verhalten der Substanzen in Betracht, während Form und Flächenwinkel der Kristalle, sowie das optische Verhalten (Polarisation und Brechungsexponent) erst an zweiter Stelle folgen.

Von den oft zahlreichen Reaktionen der einzelnen Stoffe wird man sich natürlich diejenigen aussuchen, deren Produkte leicht wahrnehmbar sind und durch ihr charakteristisches Aussehen auffallen. So wird man beispielsweise zum mikrochemischen Nachweis des Kalziums nicht etwa die winzigen Kristalle des Karbonats oder Oxalats heranziehen, sondern sich der viel größeren Sulfatkristalle bedienen. Auf diese Weise gelingt es, den wegen des beschränkten Gesichtsfeldes sehr unbequemen starken Vergrößerungen auszuweichen. Gewöhnlich wird man mit 50facher Vergrößerung auskommen und nur selten bis zur 200fachen steigen müssen.

Die wichtigste Vorbedingung zur Erzielung guter Resultate ist eine durch stete Übung erworbene reichliche Erfahrung. So wird es einem Anfänger ganz und gar nicht gelingen, an der Hand eines Atlanten mit noch so naturgetreuen Abbildungen einen Stoff ohne weiteres zu identifizieren. Unrichtige Temperatur- und Konzentrationsverhältnisse, sowie falsche Dosierung sind meistens die Ursachen, warum eine Fällung nicht in der gewünschten Art und Weise eintritt. Sehr vorteilhaft und instruktiv sind bei Einhalten der eben genannten Verhältnisse ausgeführte Parallelversuche mit bekannten Stoffen. Man kann dabei etwa in folgender Weise vorgehen: Außer einem Tropfen von der zu untersuchenden Flüssigkeit bringt man auf den gleichen Objektträger noch einen Vergleichstropfen, der den gesuchten Stoff vorläufig in ganz geringer Menge enthält. Am günstigsten ist es natürlich, wenn man von der zu suchenden Substanz einem

zweiten Tropfen der fraglichen Flüssigkeit eine geringe Menge in geeigneter Form zusetzt; denn dann finden die Fällungen unter möglichst ähnlichen Bedingungen statt. Man läßt nun auf die beiden Tropfen ungefähr gleiche Mengen des Fällungsmittels einwirken. Sollte in dem Vergleichstropfen noch keine Fällung erfolgen, so fügt man noch eine geringe Menge des zu fällenden Stoffes hinzu. Sollte auch dann noch die zu erwartende Fällung ausbleiben, was der Fall sein kann, wenn der Vergleichstropfen aus der zu untersuchenden Lösung stammt, so liegt dies an der Zusammensetzung dieser Lösung, die dann von den jedenfalls vorhandenen störenden Faktoren befreit werden muß. Die im Vergleichstropfen entstandene Fällung wird schließlich mit einem im Probetropfen etwa entstandenen Niederschlag unter dem Mikroskop bei entsprechender Vergrößerung verglichen. Die mikroskopische Beobachtung geschieht zumeist ohne Anwendung eines Deckgläschens.

Da es bei den mikrochemischen Reaktionen dieser Art hauptsächlich auf die Entstehung eines kristallinischen Niederschlags ankommt, so wird man dabei auf die zweckmäßigste Darstellung der mikroskopischen Präparate das größte Gewicht zu legen haben. Die Kristallfällungen werden stets auf dem Objektträger vorgenommen. Das Reagens wird gewöhnlich im festen Zustande in die zu untersuchende Lösung gebracht, und zwar mittels eines Platindrahtes, dessen Spitze man zu diesem Zwecke etwas anfeuchtet. Das Einbringen des Fällungsmittels soll möglichst ohne Bewegung des Tropfens vor sich gehen. Das Reagens löst sich allmählich auf; die entstehende Lösung ist zunächst nicht gleichmäßig, sondern besitzt eine von innen nach außen zu abnehmende Konzentration. Da nun die Kristallisationsgeschwindigkeit unter sonst gleichen Bedingungen mit der Konzentration der aufeinander reagierenden Stoffe wächst, so wird man in der Nähe des eingebrachten Fällungsmittels meistens sehr kleine, zur Beurteilung unbrauchbare Kristalle finden. Gegen den Rand zu sind zunächst wegen Stoffmangels ebenfalls nur kleine Kristalle zu sehen, die aber infolge der Diffusion des sich auflösenden Reagens bald größer werden. Die schönsten und für die mikroskopische Beobachtung wertvollsten Kristalle finden sich in der mittleren Zone, wo sich die günstigsten Bedingungen zur vollständigen Entwicklung der einzelnen Individuen vereinigen. Nicht immer ist das Reagens der feste eingebrachte Stoff, es kann auch der umgekehrte Fall vorkommen. Das trifft z. B. zu, wenn man mit Uranazetat auf Natrium prüft. Schlecht ausgefallene Niederschläge lassen sich in einigen Fällen durch Umkristallisieren verbessern. Zu diesem Zweck wird der Niederschlag durch schwaches Erwärmen gelöst und dann durch Abkühlenlassen wieder zur Kristallisation gebracht. Oft erhält man auch sehr brauchbare Kristalle, wenn man die Fällung bei erhöhter Temperatur vornimmt. Zu diesem Zwecke erwärmt man einen ziemlich großen Tropfen der zu prüfenden Lösung fast bis zum Sieden und setzt dann das Fällungsmittel zu. Hierauf überläßt man die Flüssigkeit auf einer geeigneten Unterlage, z. B. einer Asbest- oder Korkplatte, der langsamen Abkühlung. Während der Kristallisation darf das Präparat nicht erschüttert werden, ebenso ist ein Kratzen des Objektträgers an der betreffenden Stelle durch den Platindraht zu vermeiden. Im letzteren Falle entstehen zahlreiche Impfstellen, die die Kristallisation beschleunigen und die Bildung vollständiger und größerer Kristalle unmöglich machen.

Das Erwärmen der Mikroproben geschieht mittels eines kleinen Gasflämmchens, wie es ein sog. Sparbrenner liefert. Man kann jedoch auch elektrisch heizbare Objekttische verwenden, die ja in verschiedener Bauart im Handel sind.

Außer den eben erwähnten Bedingungen, gute Kristalle zu erhalten, ist vielfach noch die Ab- oder Anwesenheit bestimmter Stoffe erforderlich oder wenigstens günstig. So fällt Oxalsäure aus einer etwas magnesiumhaltigen Zinksalzlösung nur formlose Knollen, während andererseits für die Kristallbildung des Manganoxalats die Anwesenheit eines Kaliumsalzes günstig ist.

Aus diesen Angaben ist zu ersehen, daß die mikrochemische Untersuchung einer zusammengesetzten Probe vieler Überlegung und reichlicher Erfahrung bedarf. Es wäre ganz unrichtig, zu glauben, daß man z. B. einzelnen Tropfen einer kompliziert zusammengesetzten Probe nur die betreffenden Reagenzien zuzusetzen braucht, um dann unter dem Mikroskop die vorhandenen Stoffe der Reihe nach gleichsam herunterlesen zu können. Man ist vielmehr meistens gezwungen, zunächst so weit als möglich zu trennen und dann erst die charakteristische Kristallfällung vorzunehmen. Es ist dabei kein Grund vorhanden, von dem alt-

erprobten und allgemein angenommenen System der Gruppentrennung irgendwie abzugehen. Bei der Trennung der einzelnen Gruppenbestandteile wird man von verschiedenen Gesichtspunkten ausgehend zu verschiedenen Methoden greifen müssen. In vielen Fällen wird die einfache Gruppentrennung allein schon genügen.

Des beschränkten Raumes wegen können die mikroskopischen Bilder der verschiedenen Kristallfällungen hier nicht wiedergegeben werden. Der Übende kann diese Bilder wohl auch abzeichnen und übersichtlich ordnen. Eine derartige selbstverfaßte Sammlung mikroskopischer Präparatenbilder kann in vielen Fällen bessere Dienste leisten, als die besten Abbildungen.

II. Die Färbung von Gespinstfasern.

Im vorangehenden Abschnitt waren es kristallinische Niederschläge, die zur Feststellung kleiner Stoffmengen herangezogen wurden, im folgenden soll gezeigt werden, wie man den kolloiden Zustand der Materie in der chemischen Analyse verwerten kann. Dort genügten zum Nachweis mehrere charakteristische Kriställchen, hier wird das Auftreten einer Färbung der entsprechend präparierten Gespinstfaser die analytische Frage zu lösen haben.

Von den in Betracht kommenden Fasern wird in den meisten Fällen Schießbaumwolle benutzt. Der Grund hiefür liegt in der großen Widerstandsfähigkeit dieser präparierten Baumwollfaser gegenüber chemischen Agentien; man kann daher die durch die gefärbte Faserspitze angezeigte Substanz mittels geeigneter Reaktionen noch genauer identifizieren. Schießbaumwolle erhält man durch Behandlung von Watte mit einem Gemisch von 3 Teilen konzentrierter Schwefelsäure und 1 Teil konzentrierter Salpetersäure und nachfolgendem gründlichen Auswaschen in Wasser. Sie wird feucht aufbewahrt. In manchen Fällen werden auch gewöhnliche Baumwollfäden, Seiden- und Leinenfasern verwendet.

Die Färbungsreaktionen werden folgendermaßen ausgeführt: Man befestigt eine entsprechend vorbereitete Faser durch einfaches Andrücken an ein etwa erbsengroßes Wachsklötzchen und schneidet sie mittels einer scharfen und gut gereinigten Schere bis auf ein kurzes, etwa zentimeterlanges Stückchen ab. Zur Reinigung wird der Faden einigemal durch einen Tropfen Alkohol hindurchgezogen und im Mikroskop noch auf die tadellose Beschaffenheit des Endstücks geprüft. Hierauf wird das Fadenende ganz primitiv durch Ankleben des Wachsklötzchens auf den Objektträger und entsprechendes Umbiegen in ein Tröpfchen der zu untersuchenden Flüssigkeit senkrecht eingetaucht (Abb. 4) und die Lösung verdunsten gelassen.

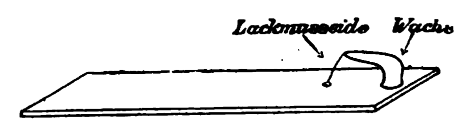


Abb. 4. Ausführung einer Reaktion mittels präparierter Gespinstfasern.

Sehr bequem ist es, ein Präparierstativ zu verwenden, wobei man das Wachsklötzchen mit dem Faden an das untere Ende eines ⊣ förmigen Glasstabes, der in das Stativ eingeklemmt wird, anklebt. Bei einem schon präparierten Faden kann die eingetretene Reaktion unmittelbar darauf unter dem Mikroskop beobachtet werden; im gegenteiligen Fall wird das mit der fraglichen Lösung imprägnierte Fadenende erst mit dem gasförmigen oder flüssigen Reagens in Berührung gebracht.

Von den eigens vorbereiteten Fasern seien in diesem Abschnitt nur die „Lakmusseide" und der „Sulfidfaden" eingehender behandelt. Anders präparierte Fäden, sowie die Weiterbehandlung eingetretener Färbungen werden bei den weiter unten beschriebenen speziellen Reaktionen der einzelnen Stoffe Berücksichtigung finden.

Unter Lakmusseide versteht man die mit Lakmusfarbstoff gefärbte Faser. Man unterscheidet „rote" und „blaue" Lakmusseide. Der zu ihrer Herstellung dienende Farbstoff, der Lakmus, wird durch Reinigung des bekanntlich sehr unreinen käuflichen Produktes gewonnen, indem man letzteres mit ungefähr dem gleichen Gewichte Wasser kocht und den unreinen Auszug entfernt. Nachdem der Rückstand nochmals mit wenig heißem Wasser behandelt und die Lösung filtriert wurde, wird sie im siedenden Zustand mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt; dann wird die vorher gereinigte Seide eingelegt. Nach etwa einer halben Stunde kommt die gefärbte Seide aus dem Bade in fließendes Wasser, wo die zunächst reinrote Farbe bald violettrot wird. Schließlich wird das Präparat zwischen Filtrierpapier getrocknet und vor Licht geschützt als „rote" Lakmusseide aufbewahrt. Zur Darstellung der blauen Seide kann man mit etwas Wasser übergossene rote Fäden vorsichtig mit stark ver-

dünnter Lauge behandeln, um sie dann nach einmaligem raschen Abspülen mit destilliertem Wasser zwischen Filtrierpapier abzupressen und zu trocknen. Da jedoch die so hergestellte blaue Lakmusseide beim Zusammenbringen mit größeren Wassermengen Alkali verliert und daher allmählich rot wird, so ist es, um Täuschungen aus dem Wege zu gehen, angezeigt, in solchen Fällen eine „Bleioxydlakmusseide" zu verwenden, die man durch mehrstündiges Liegenlassen der roten Seide in Bleiessig erhält. Die auf diese Weise erzielte Blaufärbung ist ziemlich widerstandsfähig, indem die violette Übergangsfarbe erst beim Kochen oder längeren Verweilen in fließendem Wasser entsteht. Die Bleioxydlakmusseide kann wegen ihres Bleigehaltes auch vorteilhaft zur Prüfung auf lösliche Sulfide (z. B. Schwefelnatrium) und Schwefelwasserstoff verwendet werden. Um ein besonders für diesen Zweck geeignetes, sehr empfindliches Reagens herzustellen, läßt man Seide einige Tage in Bleiessig liegen und trocknet nach flüchtigem Auswaschen. Mit der so erhaltenen „Bleiseide" läßt sich beispielsweise noch 1/10000 mg Schwefelnatrium nachweisen. Wegen ihrer Lichtempfindlichkeit muß auch die blaue Lakmusseide im Dunkeln aufbewahrt werden.

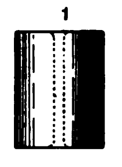
Der Sulfidfaden ist eine mit Schwefelzink imprägnierte Baumwollfaser. Zur Herstellung wird Schießbaumwolle wiederholt abwechselnd in ungefähr 15%ige Lösungen von Schwefelnatrium und Zinksulfat getaucht, dazwischen immer gut abgepreßt, zuletzt mit Wasser abgespült und zwischen Filtrierpapier getrocknet. Der Sulfidfaden ist viele Monate haltbar; er soll sich in 1%iger Silberlösung tief schwarz färben. Mittels dieses Reagensfadens lassen sich Arsen, Antimon, Gold, Platin, Kupfer, Silber, zweiwertiges Quecksilber, Blei und Wismut fällen.

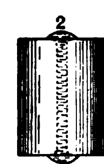
Bei der mikroskopischen Betrachtung der Fadenfärbungen kommen eine etwa 200fache Vergrößerung sowie Kondensorbeleuchtung zur Anwendung. Das Fadenstück wird dabei samt dem Wachsklötzchen auf den Objektträger gelegt und der Faden nach dem Hinzufügen eines Wassertropfens mit einem Deckgläschen bedeckt. In einigen Fällen kann die Färbung leichter am trockenen Faden beurteilt werden.

III. Mikrokoloriskopie.

Diese Methode dient zur Ermittlung der Farbe von schwachgefärbten Flüssigkeiten. Bekanntlich führen zahlreiche analytische Reaktionen zu gefärbten Lösungen, die sich weder auf einer Faser fixieren noch durch Eindampfen konzentrieren lassen, wie dies z. B. bei der sehr schönen und empfindlichen Diphenylaminreaktion der Salpetersäure der Fall ist. Das Wesen der Mikrokoloriskopie besteht nun darin, daß man mit dem zu untersuchenden, anscheinend farblosen Tropfen eine Kapillare füllt und dann die Farbe der jetzt viel dickeren Flüssigkeitsschicht im durchfallenden Lichte beurteilt.

Eine solche koloriskopische Kapillare, die aus möglichst farblosem Glase und sehr dickwandig sein muß, hat einen innern Durchmesser von 0,2—0,5 mm und eine Länge von 2—3 cm; sie ist an beiden Enden glatt poliert. Mit Hilfe solcher Röhrchen lassen sich die im allgemeinen den mikrochemischen Reaktionen zukommenden Empfindlichkeiten leicht erreichen. Die Füllung der Kapillare wird so vorgenommen, daß man den zu prüfenden Tropfen z. B. aus einer entsprechend großen Öse in das lotrecht gehaltene Röhrchen einfließen läßt, bis die Flüssigkeit am unteren Ende austritt. Hierauf bringt man die Kapillare auf den Objektträger und verschließt die bis über den Rand gefüllte kapillare Öffnung mit einem Deckgläschen (Abb. 5). Etwa auftretende kleine Luftbläschen müssen, da sie sehr





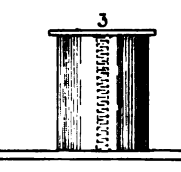


Abb 5. Die Füllung koloriskopischer Kapillaren.

störend wirken, entfernt werden, was nach dem vorsichtigen Abheben des Deckgläschens mittels eines feinen Platindrahtes sehr leicht bewerkstelligt werden kann. Ferner ist noch zu bemerken, daß die in die koloriskopische Kapillare eingebrachte Flüssigkeit vollkommen klar sein muß, da trübende Teilchen eine etwa vorhandene Färbung schwer erkennen lassen. Ist man gezwungen, mit möglichst wenig Flüssigkeit auszukommen, so ist es sehr vorteilhaft, die beiden Endflächen der Kapillare schwach einzufetten.

Die Färbung wird im durchfallenden Licht, z. B. unter der Brückeschen Lupe (mit 10—15facher Vergrößerung), die in ein Präparierstativ eingeklemmt ist, beurteilt. Statt der Lupe kann man sich selbstverständlich auch eines schwach vergrößernden Mikroskops be-

dienen. Man hat unter allen Umständen darauf zu achten, daß das Strahlenbündel, das dem Auge die Färbung vermittelt, die Flüssigkeit der Länge nach passiert.

Das Reinigen der Kapillare gestaltet sich sehr einfach; man spült sie zunächst mit Wasser kurze Zeit durch und saugt sie hierauf mit der Wasserstrahlpumpe unter Zwischenschaltung eines Stückchens Filterpapiers trocken.

Die kolorifkopische Kapillare ist als solche im Handel erhältlich (vgl. das Bezugsquellenverzeichnis am Schluß). Es empfiehlt sich kaum, von den oben angegebenen Dimensionen abzugehen. Kolorimetrische Versuche mit kleinen Flüssigkeitsmengen liegen bis jetzt nicht vor, aber es dürfte kein Zweifel darüber bestehen, daß sie unter Zugrundelegung der koloriskopischen Kapillare zu annehmbaren Erfolgen führen würden. Über die Anwendung von Kapillaren zur spektroskopischen Untersuchung kleiner Flüssigkeitsmengen soll im folgenden das Nötige gesagt werden.

IV. Mikrospektroskopie.

Bei den eben beschriebenen Versuchen, bei denen es sich um die Beurteilung von Färbungen handelte, waren durchsichtige, möglichst farblose Kapillaren vorteilhaft, weil das zu prüfende zentrale Feld bei ihnen eine weiße Umrahmung besitzt, wodurch die Erkennung der Farbe erleichtert wird. Bei der Mikrospektroskopie aber, wo es wichtig ist, alles überschüssige Licht abzublenden, kommen Kapillaren aus schwarzem Glas zur Verwendung.

Die Untersuchung kann entweder mit dem gewöhnlichen Spektralapparat oder aber mit dem Abbeschen Spektralokular ausgeführt werden. Im ersteren Fall müssen die Kapillaren derartig adjustiert werden, daß sie rasch und bequem eingeführt werden können. Zu diesem Behufe werden sie mit kurzen Schlauchstücken in einem weiteren Schutzrohr befestigt (vergleiche Abb. 28 und 29) und dann in eine am Spektralapparat vor dem Spalt fest angebrachte Blendvorrichtung so eingeschoben, daß das Spektrum stets an der gleichen Stelle erscheint. Bei Versuchen mit dem Spektralokular sind keine weiteren Vorbereitungen nötig; die Kapillaren werden für sich auf einen Objektträger gebracht, dann wird das Licht derart abgeblendet, daß es nicht seitlich von der Kapillare in das Gesichtsfeld dringen kann.

Das Füllen der für das gewöhnliche Spektroskop bestimmten Kapillaren geschieht in der Weise, daß man sie, um der Erwärmung durch Berührung vorzubeugen, in ein kleines Stativ einspannt, die zu untersuchende Flüssigkeit in die etwas geneigte Röhre hineinfließen läßt und sodann die beiden Enden mittels kleiner Deckgläschen von etwa 3 mm Durchmesser verschließt. Diese letztere Operation führt man am besten folgendermaßen aus: Sobald die einfließende Flüssigkeit am unteren Ende der Kapillare erscheint, wird ein mittels einer kleinen Pipette festgehaltenes kleines Deckglasbruchstück an das sich bildende Tröpfchen angelegt und losgelassen. Infolge der Adhäsion bleibt das Deckgläschen auf der Oberfläche der etwas austretenden Flüssigkeit haften. Die Kapillare darf dabei nur ganz schwach geneigt sein, da sonst die Flüssigkeit einfach abtropfen würde. Nach dem Anbringen des ersten Deckgläschens wird die Kapillare senkrecht gestellt, und zwar so, daß das mit dem Deckgläschen versehene Ende nach oben kommt. Bei dieser Stellung rinnt die früher etwas ausgetretene Flüssigkeit zurück und nimmt das auf ihr schwimmende Deckgläschen bis an den Rand der kapillaren Öffnung mit, so daß die Öffnung geschlossen wird. Nun legt man an das unten austretende Tröpfchen ebenfalls ein Deckgläschen an und saugt die überschüssige Lösung mittels eines Filtrierpapierstreifchens vorsichtig ab, bis sich das Deckgläschen vor die kapillare Öffnung legt und sie verschließt. Beim Arbeiten mit dem Spektralokular kann das Füllen der auf dem Objektträger stehenden Kapillare in der gleichen Weise geschehen, wie es auf S. 15 für die koloriskopische Kapillare beschrieben wurde.

Die Länge der für das gewöhnliche Spektroskop bestimmten Kapillaren kann z. B. 5 cm, ihr innerer Durchmesser 0,4 mm betragen, während die beim Spektralokular verwendeten Röhrchen etwa 1 cm lang sein, dafür aber einen nur halb so großen oder noch kleineren inneren Durchmesser haben können. Kapillaren von weniger als 0,15 mm Lichtweite erweisen sich wegen der umständlichen Füllung als nicht vorteilhaft.

Bei den Versuchen mit dem Spektralokular kann man mit dem Zeißschen Stativ I C und einer etwa hundertfachen Vergrößerung arbeiten.

Als Lichtquelle für die Untersuchungen mit dem gewöhnlichen Spektroskop ist z. B. eine Nernstlampe geeignet, deren Licht mit Hilfe einer Sammellinse von großer Brenn-

weite auf die vom Apparat abgewendete Grundfläche der Kapillaren projiziert wird. Bei den Versuchen mit dem Abbeschen Spektralokular hingegen kann vorteilhaft Bogenlicht verwendet werden, dessen mit Hilfe einer Beleuchtungslinse parallel gemachte Strahlen man mittels eines Spiegels auf den Hohlspiegel des Mikroskopstatives leitet, von wo es in den Abbeschen Kondensor eintritt.

Die spektroskopische Kapillare wird überall dort zur Anwendung kommen, wo die Absorptionsspektren kleiner Flüssigkeitsmengen bestimmt werden sollen. So wird man vor allem die Spektren von Kaliumpermanganat von einigen seltenen Erden, wie Neodymnitrat, Praseodymnitrat, Erbiumchlorid, ferner von Blut und manchen anderen ein charakteristisches Absorptionsspektrum liefernden Stoffen bestimmen und die betreffenden Substanzen identifizieren können.

V. Die Perlenfärbungen.

Wenn man bei den bekannten Reaktionen vieler Metalloxyde und der Edelmetallsalze mit Borax- oder Phosphorsalz, die zu gefärbten Perlen führen, die Dimensionen der letzteren auf das fürs freie Auge eben noch zulässige Maß herabsetzt, so kommt man zu Empfindlichkeiten des Nachweises genannter Stoffe, die den bei andern mikrochemischen Untersuchungen erreichbaren ebenbürtig zur Seite stehen.

Über die bekannten Perlenfärbungen durch Metalloxyde soll hier nicht gesprochen werden. Wohl aber scheint es am Platze, über die durch Edelmetalle, wie Gold, Silber und die Platinmetalle hervorgerufenen Färbungen der Borax- als auch der Phosphorsalzperle einiges zu sagen. Diese Reaktionen sind trotz ihrer vor mehr als acht Jahren erfolgten Veröffentlichung so gut wie unbekannt geblieben, da sie bisher in keinem analytischen Lehrbuch auch nur erwähnt wurden. Daß sie, wie die früher erwähnten Metalloxydperlenfärbungen, nicht schon längst angewendet wurden, hat seinen Grund in ihrer etwas anderen Ausführungsweise. Man geht hier nicht von der fertigen Perle aus, wie dies gewöhnlich der Fall ist, sondern befeuchtet die Boraxblase, die sich in der Platinöse nach teilweiser Entwässerung des Salzes bildet, mit der auf Edelmetalle zu untersuchenden Flüssigkeit und verschmilzt sie dann zur Perle, die, wenn z. B. Goldsalze vorliegen, durch diese Salze eine prachtvoll rubinrote Farbe annimmt. Bei längerem Erhitzen ändern sich die Verteilungszustände der offenbar kolloid gelösten Edelmetalle, wodurch schließlich wieder eine farblose Perle resultiert. Bei Gold tritt ein allmählicher Farbenumschlag in saphirblau ein, worauf bei fortgesetztem Erhitzen die Perle infolge der zu immer größeren Komplexen zusammentretenden Goldteilchen endlich farblos wird. Bei Anwesenheit von Silbersalzen bleibt die zur Perle verschmolzene silberhaltige Boraxblase anfangs ganz farblos; erst nach 1—2 Minuten langem Erhitzen nimmt sie die charakteristische gelbe Farbe des kolloiden Silbers an. Von den Reaktionen der Salze der Platinmetalle ist bis jetzt nur die des Platins selbst genauer studiert worden; die übrigen zur Platingruppe gehörenden Metalle liefern ebenfalls mehr oder weniger charakteristische Perlen, deren Färbung stets mit der Farbe des betreffenden Metalles im kolloiden Zustand übereinstimmt. So geben Iridium und Osmium eine ähnliche Färbung wie das Platin (rehbraun), jedoch ohne Trübung bei auffallendem Licht; Rhodium färbt die Perle braun (im auffallenden Licht erscheint die Perle schiefergrau), während Palladium und Ruthenium die Perle schwarz färben.

Da die eben geschilderten Reaktionen der Gold-, Silber- und Platinsalze rasch und sicher ausführbar sind und die gewöhnlichen Perlenreaktionen mit Metalloxyden an Empfindlichkeit um vieles übertreffen, wäre im Interesse ihrer Weiterverbreitung ihre Aufnahme in analytischen Hand- und Lehrbüchern sehr wünschenswert. Von der außerordentlich einfachen Ausführung dieser Perlenreaktionen kann sich jeder Anfänger leicht überzeugen.

VI. Glühreaktionen und Lumineszenzanalyse.

Durch die „Glühreaktionen" lassen sich sehr geringe Mengen der Metalle aus der Platingruppe (ausgenommen Ruthenium und Osmium) nachweisen. Die Methode fußt auf der bekannten Eigenschaft dieser Metalle, im feinzerteilten Zustande manche Verbrennungsvorgänge in hohem Grade zu begünstigen (Gasselbstzünder!). Um recht kleine Mengen dieser katalytisch wirkenden Stoffe nachzuweisen, nimmt man sehr dünne Asbestpapierstreifchen von etwa 3 cm Länge, 0,5 cm Breite und 0,3 mm Dicke, saugt damit ein Tröpfchen der zu prüfenden Lösung auf, indem man das Papier wiederholt

eintaucht und das Wasser inzwischen immer verdampft, und erhitzt endlich den Asbest bis zur Rotglut. Wenn man nun den so präparierten Asbest in den Weg des Gasstromes eines Bunsenbrenners bringt, so beginnt der vom Gasstrom getroffene Teil des Streifchens bei Anwesenheit von Platinmetallen zu glühen. Zum guten Gelingen der Reaktion soll der Brenner ein Luftgasgemisch von nicht zu starkem Druck liefern. Die Grenze der Nachweisbarkeit der das Glühen erregenden Stoffe liegt bei einem Tausendstel Milligramm, also bei Mengen, wie sie den andern mikrochemischen Reaktionen mittlerer Empfindlichkeit ebenfalls zukommen. Man könnte durch Anwendung noch kleinerer Asbeststreifchen wohl auf noch niedrigere Zahlen kommen. Ein großer Vorteil dieser Methode liegt darin, daß die betreffenden Reaktionen bei Anwesenheit zahlreicher anderer Metalle, selbst wenn sie im 1000- bis 10 000fachen Überschuß vertreten sind, noch gelingen. Nur Alkalimetalle und Gold beeinträchtigen, wenn sie in großen Mengen vorkommen, das Eintreten des Glimmens. —

Über die Anwendung des ultravioletten Lichtes in der chemischen Analyse sind erst in der jüngsten Zeit wesentliche Erfahrungen gemacht worden. Die bekannte Eigenschaft des ultravioletten Lichtes, viele Stoffe zum Leuchten anzuregen, kann, sofern die übrigen Lichtstrahlen durch geeignete Absorptionsmittel möglichst ausgeschaltet werden, mit Vorteil zur Entdeckung von Verunreinigungen bestimmter Stoffe benutzt werden. So leuchten z. B. Kristalle von Flußspat, Kalkspat, Aragonit usw. verschiedener Fundorte verschieden; technisch reine Pottasche (aus Schlempekohle dargestellt) zeigt intensiv rotleuchtende Körner, herrührend von einem geringen Gehalt an Schwefelkalium. Auch Sublimat zeigt ganz ähnliche Erscheinungen. Während ein chemisch reines Merckſches Präparat gelbrote Teilchen zeigt, herrührend von Spuren von Kalomel, leuchtet das Kahlbaumsche Erzeugnis im ultravioletten Lichte fast gar nicht.

Zur Untersuchung der letzten Spuren von Lumineszenz dient ein eigenes gebautes Mikroskop, das Lumineszenzmikroskop, das für Chemiker, Mineralogen, Petrographen und Biologen von hoher Bedeutung werden dürfte. Zur Beobachtung der in manchen Fällen sehr charakteristischen diskontinuierlichen Lumineszenzspektren dient das Zeißsche Fernspektroskop, das die Beobachtung nahezu punktförmiger Lichtquellen gestattet. So zeigt Anthrazen verschiedener Herkunft, im ultravioletten Licht durch das Fernspektroskop betrachtet, deutliche spektrale Unterschiede.

Auch Thermolumineszenzerscheinungen können nach Versuchen des Verfassers analytisch verwertet werden. So zeigt Kalk beim öfteren Durchziehen durch eine schwachleuchtende Wasserstofflamme schön blaue Lumineszenz, wenn er Spuren von Wismut enthält, gelbe Lumineszenz hingegen bei Anwesenheit von Mangan. Diese Lumineszenzfarben stimmen mit den Leuchterscheinungen einiger Phosphore überein, jener merkwürdig interessanten Stoffe, die infolge ihres Gehaltes an Spuren fremder Stoffe, z. B. Wismut, Mangan u. a., die Eigentümlichkeit besitzen, nach erfolgter Belichtung im Dunkeln längere Zeit nachzuleuchten. Da die betreffenden Kalkpräparate unter dem Einflusse der Kathodenstrahlen im Vakuum ganz ähnlich lumineszieren, ist die Annahme berechtigt, daß bei der eben beschriebenen Lumineszenzerscheinung und somit vielleicht auch bei den Phosphoren besondere Strahlungen im Spiele sind.

VII. Kapillaranalyse.

Wenn man die Tropfen verschiedener Flüssigkeiten vergleicht, so findet man, daß bei nicht zu schnellem Ausfluß unter annähernd gleichen Drucken an ebenen, kreisförmigen Flächen von bestimmten Dimensionen zwischen Tropfenvolumen und Steighöhen genaue Proportionalität besteht. Man kann sich daher zur Bestimmung der Kapillaritätskonstanten statt des Kapillarimeters mit Vorteil der sogen. Tropfenmethode bedienen. Der dabei zur Verwendung gelangende Apparat ist das Stalagmometer, dessen Bauart Abb. 6 veranschaulicht. Durch die Marken a und b ist ein konstantes Volumen v abgegrenzt, das mit der zu untersuchenden Flüssigkeit durch Aufsaugen mit einer Pumpe oder mit dem Mund von unten her gefüllt wird. Man bestimmt darauf einfach durch direktes Zählen die im Volumen v enthaltene Tropfenzahl. Wie man sieht, bildet sich der

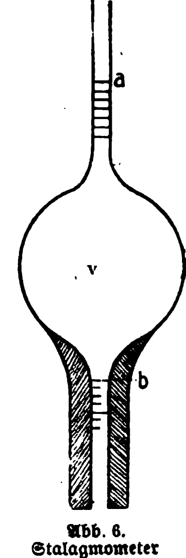


Abb. 6. Stalagmometer von Traube.

Tropfen an einer in der Mitte durchbohrten, nach oben konisch zulaufenden Scheibe. Bei dieser Gestalt der Bildungsfläche wird ein Heraufziehen des Tropfens an dem seitlichen Rand für bestimmte Dimensionen des Scheibendurchmessers unmöglich gemacht und dadurch eine außerordentliche Gleichmäßigkeit der einzelnen Tropfen erzielt. Man besitzt also im Stalagmometer auch ein Kapillarimeter, das bei leichtester Handhabung mit derselben Genauigkeit arbeitet, wie die etwas umständliche Steighöhenmethode.

Die Tropfmethode läßt sich auf mannigfache Weise anwenden. So gelingt es mit ihrer Hilfe, den Fuselgehalt in spirituosen Flüssigkeiten, die Konzentration von Alkohol, Essigsäure usw. zu bestimmen. Man hat sie sogar zur Diagnose von Krebs, Tuberkulose und Syphilis benutzt. Eine besondere Bedeutung gewinnt die Methode durch den Umstand, daß bei manchen kolloiden Flüssigkeiten, beispielsweise bei Farbstofflösungen, wie Nachtblau, Nilblau, Wollviolett, ferner bei Lezithin oder Seifenemulsion usw., die Oberflächenspannung (Tropfengröße) eine oft bedeutende Änderung erfährt, falls Stoffe zugesetzt werden, die man als Kolloidgifte bezeichnet. Diese Kolloidgifte sind mit den Blutgiften identisch. Es gehören dazu u. a. Anionen wie Jod, Rhodan, Perchlorat, Kationen wie Quecksilber, Kadmium, Silber, Blei, Kupfer, Zink usw., giftige Basen wie Alkaloide, Schlangengift, Säuren wie Phenol, Jodwasserstoff, Trichloressigsäure, arsenige Säure, Metaphosphorsäure usw.

Da indifferente Stoffe nicht zu den als Kolloidgifte bezeichneten Substanzen gehören, so kann man die letzteren ohne Rücksicht auf die erstgenannten in beliebigen Stoffgemischen feststellen und, wie wir im quantitativen Teil dieser Arbeit sehen werden, auch bestimmen (Kapillartitriermethode s. S. 61 d). Die Empfindlichkeit des Nachweises der obengenannten Stoffe ist erstaunlich groß. So kann man mit Hilfe des Systems Nachtblau (am besten dextrinhaltig) je 1 Teil Quecksilberchlorid, Kadmiumjodid, Silbernitrat usw. noch in 3 Millionen Teilen Lösung nachweisen. Die gleiche Empfindlichkeit erreicht der Nachweis von Kokaïn, Akonitin, Atropin bei Anwendung des Systems Wollviolett. Für technische Nikotinbestimmungen dürfte die Methode von nicht zu unterschätzender Bedeutung werden. Für die Farbstoffchemie (durch Impfung von Nachtblau und Wollviolett mit Farbstoffen) sowie für die Arzneimitteluntersuchung eröffnet sich ein weites Feld. In Mineralwässern usw. wird sich Jod neben großen Mengen indifferenter Ionen (Chlor, Brom) einigermaßen quantitativ bestimmen lassen. Das Jodion verhält sich ganz anders als das nicht als Ion organisch gebundene Jod, aus welchem Grunde die Tropfmethode nach dieser und mancher anderen Richtung bei den physiologischen Urinuntersuchungen u. dgl. noch vieles leisten wird. Auch zur Untersuchung von Nahrungsmitteln kann man sie heranziehen. Wenn man z. B. 10 ccm 2%igen Nachtblaus mit zwei Tropfen (aus einem für die einzelnen Versuche bestimmten Tropfglas) auf das 20-fache mit Wasser verdünnter Vollmilch verdünnt, so steigt die Tropfenzahl von 58 auf 61,5, bei Zusatz von 5 Tropfen auf 65,8, und setzt man zu 20 ccm 0,2%igem Wollviolett einen Tropfen 20fach verdünnter Milch, so steigt die Tropfenzahl von 54,95 auf 56,8. Daraus ergibt sich unzweifelhaft, daß bei systematischer Untersuchung von Milch, Wein, Bier usf. analytisch wertvolle Ergebnisse in Aussicht stehen.

Drittes Kapitel.

Mikrochemische Reaktionen auf einzelne Grundstoffe oder deren Verbindungen.

In diesem Abschnitt sollen aus der Reihe der eben beschriebenen Methoden die wichtigsten Reaktionen hervorgehoben werden, die zum Nachweis der häufiger vorkommenden Grundstoffe oder deren Verbindungen mit andern Elementen dienen können. Dabei muß bemerkt werden, daß der Nachweis der genannten Stoffe nicht etwa bei Gegenwart aller möglichen andern Körper geführt werden kann, sondern eine vorhergegangene, wenigstens teilweise Abscheidung der letzteren voraussetzt. In welcher Weise dabei vorgegangen wird, soll weiter unten (S. 31) auseinandergesetzt werden. Die für die einzelnen Reaktionen festgestellten Empfindlichkeitsgrenzen sind in μg (Mikromilligramm oder Tausendstelmilligramm) angegeben.

1. Aluminium.

a) Fällung als Zäsiumalaun (Empfindlichkeitsgrenze: 0,35 μg).

Kristallformen: Verzerrte Oktaeder.

Ausführung der Reaktion: Man bringt zu der wässerigen Auflösung des Rückstandes einer eingedampften und mit Schwefelsäure abgeranchten Probe ein Körnchen Zäsiumchlorid. Die Lösung soll nicht unter 0,2% Aluminium enthalten. Um die Bildung übersättigter Lösungen zu vermeiden, impft man das Reagens mit einer Spur (etwa 0,2%) reinsten Zäsiumalauns. Natürlich darf dann vom Reagens nur eine sehr kleine Menge, etwa 10 μg, angewendet werden.

Einfluß fremder Stoffe: Eisenoxydsalze stören nicht, große Mengen von Alkalisalzen hindern das Wachsen der Alaunkristalle.

b) Färbung des Aluminiumhydroxyds mit Kongorot.

Die blutrote Färbung entsteht schon bei gewöhnlicher Temperatur und läßt sich durch Auswässern nicht leicht entfernen.

2. Antimon.

a) Fällung als Zäsiumantimonjodid (?) (E. G.: 0,16 μg).

Kristallformen: Hexagonale Kristalle in Form regelmäßiger Sechsecke, sechsseitiger Sternchen von orange- bis dunkelroter Farbe.

Ausführung der Reaktion: An der einen Seite des Tropfens der nur ganz schwach salzsauren Lösung wird ein Körnchen Zäsiumchlorid, an der gegenüberliegenden ein wenig Kaliumjodid eingeführt. Dort, wo sich die beiden gegeneinander diffundierenden Reagenzien treffen, entstehen die charakteristischen Kristalle.

Einfluß fremder Stoffe: Das Antimon kann durch diese Reaktion neben Zinn (bis zum Grenzverhältnis 1:100) nachgewiesen werden, da das gebildete Zäsiumzinnchlorid in farblosen Oktaedern auftritt. Natürlich muß in diesem Falle mehr Zäsiumchlorid genommen werden.

b) Färbung des Sulfidfadens (E. G.: 0,001 bezw. 0,008 μg).

Die durch Antimonsalze hervorgebrachte Gelbfärbung des Sulfidfadens verschwindet in starker Salzsäure und Schwefelammon, nicht aber beim Eintauchen in eine Lösung von kohlensaurem Ammon. Da das Zinnoxyd den Sulfidfaden nicht färbt, Arsen und Antimon aber durch Farbe und Löslichkeit unterschieden werden können, so kann man diese beiden Elemente nicht verwechseln.

Statt sich des Sulfidfadens zu bedienen, kann man das Antimon auch nach dem „Räucherverfahren" nachweisen, das darin besteht, daß man eine Baum- oder Schießbaumwollfaser in ein Tröpfchen der fraglichen Salzlösung eintaucht, die Flüssigkeit verdunsten läßt und hernach die Faser mit Schwefelammonium „räuchert", d. h. sie einige Minuten in einer Atmosphäre über Schwefelammon verweilen läßt. Diese Reaktion ist etwas weniger empfindlich wie die mittels des Sulfidfadens (vgl. E. G.) erhaltene.

3. Arsen.

a) Fällung als Ammoniummagnesiumarseniat (E. G.: 0,1 μg).

Kristallformen: Sternchen, ×- und Sargdeckelformen.

Ausführung der Reaktion: Die nötigenfalls durch gelindes Erwärmen mit Salzsäure und Kaliumchlorat oxydierte Lösung wird, nachdem man sie ammoniakalisch gemacht hat, mit einem Körnchen Magnesiumazetat versetzt. Hat man es sauren Lösungen zugesetzt, so muß man diese nachträglich mit Ammoniak räuchern.

b) Sulfidfadenreaktion (E. G.: 0,01 μg).

Das Sulfidfadenende wird in einer mit Salzsäure angesäuerten Arsensalzlösung deutlich gelb gefärbt. Die Gelbfärbung verschwindet beim Eintauchen in eine Lösung von kohlensaurem Ammon oder Schwefelammon. Der Nachweis gelingt auch mittels des Räucherverfahrens.

4. Barium.

a) Fällung als Bariumsulfat (E. G.: 0,05 μg).

Kristallformen: Rechteckige Täfelchen und ×förmige Kristallskelette des rhombischen Systems.

Ausführung der Reaktion: Man fällt mit Schwefelsäure und kristallisiert das gefällte Bariumsulfat aus heißer konzentrierter Schwefelsäure um. Zu diesem Behufe trocknet man den Niederschlag, den man gegebenenfalls durch längeres Waschen mit heißem Wasser oder wiederholtes Auskochen mit Salzsäure vom sp. Gewicht 1,12 von Kalzium- bezw. Strontiumsulfat befreit hat, und erwärmt auf dem Deckglas mit konzentrierter Schwefel-

säure bis zum starken Rauchen der letzteren. Wenn nach dem Anhauchen des erkalteten Präparats noch keine Kristallisation eintreten sollte, so muß die Lösung durch weiteres Erhitzen konzentriert werden.

Einfluß fremder Stoffe: Bei Anwesenheit von Eisenoxydsalzen erhält man gelbliche, eisenhaltige Kristalle. Eisenchlorid und Salzsäure ziehen den Kristallisationsvorgang sehr in die Länge, wodurch man häufig sehr große Kristalle erhält. Eine ähnliche Wirkung äußern Chrom- und Aluminiumchlorid.

b) Fällung als Bariumfluorsilikat (E. G.: 0,1 μg).

Kristallformen: Stäbchen, teils mit einer schiefen Endfläche, teils einem Doma von 45°.

Ausführung der Reaktion: Man versetzt die am besten essigsaure, nicht zu konzentrierte Lösung mit Ammoniumfluorsilikat.

Einfluß fremder Stoffe: Salz- und Salpetersäure können die Kristallisation verhindern. Essigsäure ist ohne schädlichen Einfluß. Strontium und Kalzium fallen, wenn sie als Chloride vorliegen, nicht aus, geben aber als Azetate in essigsaurer Lösung Fällungen, die die Reaktion auf Barium undeutlich machen. Im Überschuß anwesendes Kalzium und Strontium beeinträchtigen die Reaktion, auch wenn sie als Nitrate vorliegen. In diesem Falle muß eine Trennung vorangehen.

5. Blei.

a) Fällung als Kaliumkupferbleinitrit (Tripelnitritreaktion, E. G.: 0,03 μg).

Kristallformen: Dunkle, manchmal braunrot durchscheinende würfelförmige Kristalle, die mitunter eine ansehnliche Größe erreichen können.

Ausführung der Reaktion: Die neutrale oder schwach saure Lösung wird mit etwas Kupferazetat am Objektträger eben bis zur Trocknung eingedunstet. Vorher hat man eine Mischung von gleichen Teilen Wasser, Eisessig und Ammoniumazetatlösung hergestellt. Ein Tröpfchen dieser Mischung wird mit einem ungefähr gleich großen Tropfen einer gesättigten Lösung von Kaliumnitrat vermengt und damit der Rückstand von Bleisalz und Kupferazetat befeuchtet, worauf sofort die Tripelnitritwürfel erscheinen und durch mehrere Minuten hindurch oft bis zu beträchtlicher Größe wachsen.

Einfluß fremder Stoffe: Die Reaktion wird im allgemeinen durch die Anwesenheit anderer Stoffe nicht gestört, nur wird die Empfindlichkeit dadurch etwas herabgedrückt. Sie kann jedoch durch Zusatz von etwas Zäsiumchlorid, noch mehr durch Thalliumnitrat bedeutend erhöht werden. Die Anwesenheit von Chlorkadmium wirkt nachteilig.

b) Sulfidfadenreaktion (E. G.: 0,01 μg).

Bleilösungen färben, wenn sie neutral sind, den Sulfidfaden, gelb, sonst schwarz. Die gelbe Farbe schlägt in 15fach verdünnter Salpetersäure in schwarz um (Unterschied vom Quecksilber!). Der durch Hypobromit gebleichte Sulfidfaden gibt beim Eintauchen in Kaliumbichromat gelbes Bleichromat.

6. Bor.

a) Fällung als Kaliumfluorborat (E. G.: 0,2 μg).

Kristallformen: Rauten, Sechs- und Achtecke bei schneller Ausscheidung; prismatische Kristalle mit Doma oder Pyramide nach dem Umkristallisieren aus heißem Wasser.

Ausführung der Reaktion: Die Probe wird nach dem Auflösen in Flußsäure oder einem Gemisch von Salzsäure und Ammoniumfluorid mit einem Kaliumnitrat- oder Kaliumchloridkriställchen gefällt. Verdünnte Lösungen liefern erst beim Eintrocknen gute Kristalle. Solche Proben lassen nach dem Benetzen mit etwas Benzol die Kristallformen deutlicher hervortreten.

Um das Objektiv vor den Flußsäuredämpfen zu schützen, heftet man mittels eines Wassertropfens ein Deckgläschen daran an.

b) Kurkumareaktion auf der Leinenfaser (E. G.: 0,0005 μg).

Kurkumaextrakt, erhalten durch Auskochen von etwa 5 g Kurkumawurzel in 10 g Alkohol, wird nach Zusatz von etwas Soda in einigen Kubikzentimetern verdünntem Weingeist gelöst und mit ungebleichter Leinenfaser gekocht. Nach dem Abpressen zwischen Filtrierpapier legt man die Faser in sehr verdünnte Schwefelsäure und wäscht mit Wasser aus.

Zum Nachweis der Borsäure taucht man die Fadenspitze in den zu untersuchenden, mit etwa 10%iger Salzsäure angesäuerten Tropfen. Unter dem Mikroskop geht dann eine etwa entstandene Braun- oder Rotfärbung nach dem Hinzubringen eines Tröpfchens etwa 13%iger Sodalösung in eine Blaufärbung über, die je nach der vorhandenen Borsäuremenge kürzere oder längere Zeit bestehen bleibt.

7. Brom.

a) Fällung als Thallobromaurat (E. G.: 0,7 μg).

Kristallformen: Nach dem Umkristallisieren aus heißem Wasser orangerote prismatische Kristalle mit starkem Pleochroismus (blaßgelb-rotbraun).

Ausführung der Reaktion: Die ziemlich verdünnte Lösung wird mit Goldchlorid und Thallonitrat versetzt; die Fällung wird aus heißem Wasser umkristallisiert.

Einfluß fremder Stoffe: Anwesenheit von Oxydationsmitteln, z. B. Salpetersäure verhindert die Reaktion.

b) Färbung von Stärkekörnern (E. G.: 2 μg).

Man bringt in den mit Chlorwasser versetzten Tropfen einige Stärkekörner (etwa so viel als an der Spitze eines trockenen Platindrahtes hängen bleiben). Sie färben sich je nach der Menge des frei gewordenen Broms blaßgelb bis orange. Ein Überschuß von Chlor läßt die Färbung wieder verschwinden.

8. Chlor.

a) Fällung der Chloride als Chlorsilber (E. G.: 0,05 μg).

Kristallformen: Würfel und Oktaeder.

Ausführung der Reaktion: Man löst das gefällte Chlorsilber in Ammoniak und läßt letzteres verdunsten.

b) Fällung als Thallochlorid (E. G.: 0,1 μg).

Kristallformen: Farblose, stark lichtbrechende Würfel. Aus konzentrierten Lösungen erhält man kreuzförmige Rosetten, die im auffallenden Licht weiß, im durchfallenden nahezu schwarz erscheinen.

Ausführung der Reaktion: Man fällt die Chloride oder die freie Salzsäure mittels Thallochlorid aus. Durch Zusatz von wenig Platinsulfat wird die Reaktion weit empfindlicher.

c) Fällung der Alkaliperchlorate (bezw. Chlorate, die durch vorsichtiges Erhitzen und Schmelzen teilweise in Perchlorate übergeführt werden) mit Rubidiumchlorid und Zusatz von etwas Permanganat.

Kristallformen: Rote, rhombisch-prismatische Mischkristalle von Rubidiumperchlorat mit Rubidiumpermanganat.

Ausführung der Reaktion: Man setzt der kalt gesättigten Kaliumperchloratlösung ein wenig Permanganat und dann Rubidiumchlorid zu. Bei Anwesenheit von Perchlorat entstehen weinrot gefärbte Kristalle, im gegenteiligen Falle kristallisiert beim Eindunsten Rubidiumpermanganat in schwarzen Kristallen aus.

9. Chrom.

a) Fällung als „Benzidinchromat" (E. G.: 0,01 μg).

Kristallformen: Intensiv blauviolette Nadeln und Plättchen oder lange haarförmige Gebilde.

Ausführung der Reaktion: Man versetzt die das Chrom als Chromat enthaltende Lösung mit einer sehr verdünnten essigsauren Lösung von Benzidinchlorid. Die oben angegebenen Kristallformen entstehen nur aus verdünnten Chromsäurelösungen. Sind die Lösungen konzentriert, so erscheint das zugesetzte Reagens von einer blauen Hülle aus Benzidinchromat eingeschlossen.

Einfluß fremder Stoffe: Natriumazetat, das man bei Anwesenheit starker Säuren zusetzen muß, hat auf das Gelingen der Reaktion keinen Einfluß, dagegen stört Ammoniumazetat, weil dann keine günstige Kristallisation zu erzielen ist.

b) Fällung als Silberbichromat (E. G.: 0,025 μg).

Kristallformen: Große, prismatische Kristalle von gelblich roter bis dunkelblutroter Farbe, später bilden sich Rechtecke, Rauten und Spieße. Die Kristalle sind in Ammoniak und Salpetersäure löslich.

Ausführung der Reaktion: Man versetzt die zu untersuchende Lösung mit Silbernitrat. Sind auch Chloride zugegen, so kocht man auf, filtriert und läßt über Kalk eindunsten. Schlecht ausgefallene Kristalle kann man aus sehr verdünnter Salpetersäure leicht umkristallisieren.

c) Phosphorsalz- oder Boraxperlenfärbung. Chromoxyd und seine Salze färben sowohl in der Oxydations- als auch in der Reduktionsflamme die Phosphorsalzperle gelbgrün, welche Farbe beim Erkalten in smaragdgrün übergeht. Borax verhält sich ganz ähnlich.

Zur Umwandlung von Chromoxydverbindungen in Chromate kann man: 1. die Sub-

stanz mit Soda und etwas Salpeter schmelzen, 2. die ammoniakalischen Lösungen mit Wasserstoffsuperoxyd schwach erwärmen oder 3. die Lösung mit Salpetersäure und Kaliumchlorat bis zur Gelbfärbung kochen.

10. Eisen.

a) Fällung als Ferriferrozyanid (Berlinerblau, E. G.: 0,07 μg).

Kristallformen: Blaue Flocken und Häutchen.

Ausführung der Reaktion: Man versetzt die nötigenfalls mit Salpetersäure oxydierte Eisenlösung mit etwas Ferrozyankalium. Die Grenze des Sichtbarwerdens der Fällung liegt bei 5000facher Verdünnung des Eisenoxydsalzes. Ein Überschuß starker Säuren ist zu vermeiden, da sie aus dem als Reagens verwendeten Blutlaugensalz Berlinerblau abscheiden könnten. Man kann die Reaktion auch in einer Platin- oder Glasöse vornehmen und behufs Feststellung einer schwachen Blaufärbung den Tropfen in einer koloriskopischen Kapillare betrachten. Mit Hilfe der letzteren läßt sich auch die bekannte Reaktion mit Rhodankalium (Rotfärbung) mit den geringsten Eisenmengen, 0,002 bis 0,003 μg, noch deutlich sichtbar machen.

b) Fadenfärbung (E. G.: 0,01 μg).

Das Eisen wird nach dem Räucherverfahren als Sulfid nachgewiesen. Die dabei auftretende Schwarzfärbung des Fadenendes verschwindet beim Eintauchen in ein Tröpfchen verdünnter Salzsäure. Bei der Weiterbehandlung mit Ferrozyankalium tritt die Berlinerblaureaktion auf. Ist nur wenig Eisen da, so tritt bei der Räucherung mit Schwefelammon nur eine Grünfärbung auf.

11. Fluor.

a) Fällung als Natriumfluorsilikat (E. G.: 2 μg).

Kristallformen: Schwach blaßrötliche Tafeln oder sechsseitige Prismen, Rosetten oder Sterne.

Ausführung der Reaktion: Man erwärmt die mit gefällter Kieselsäure und konzentrierter Schwefelsäure gemengte Probe in einem Platinschälchen oder -tiegelchen, dessen Deckel innen mit einem kleinen, außen zur Kühlung mit einem großen Wassertropfen benetzt ist. Der entweichende Fluorkiesel wird im innern Tropfen aufgefangen, den man mit Kochsalz versetzt und dann verdunsten läßt. Da die Brechungsverhältnisse ungünstig sind, müssen die Kristalle bei kleiner Blendenöffnung gesucht werden (Objektivschutz wie beim Bariumfluorsilikat). Unter günstigen Umständen kann man die Reaktion auch auf einem gefirnißten Objektträger vornehmen. Manche fluorhaltige Silikate (z. B. Topas) wird man durch Schmelzen mit Soda aufschließen müssen.

b) Fällung als Bariumfluorsilikat (E. G.: 0,7 μg).

Kristallformen: Vgl. Barium.

Ausführung der Reaktion: Man prüft durch Zusatz von Bariumsalzen. Gleichzeitige Anwesenheit von Sulfaten macht die Methode umständlicher. Aus konzentrierten Lösungen kristallisiert das Bariumfluorsilikat in Nadeln. Nach dem Erwärmen entstehen am Rande des Tropfens Stäbchen.

12. Gold.

Die Fällungsreaktionen auf Gold sind sehr unempfindlich. Durch Fällung mit Zinnlösung kann man 2 μg, durch Fällung als Thallochloraurat gar erst 6 μg nachweisen. Mehr als 1000 mal empfindlicher ist die

a) Färbung eines präparierten Seidenfadens (E. G.: 0,002 μg).

Die Präparation der Seide besteht darin, daß man sie in einem verdünnten Lösungsgemisch von Zinnchlorür und Pyrogallol liegen läßt. Vor dem Gebrauch wird die Seide aus der Flüssigkeit genommen, einige Male durch Wasser gezogen und zwischen Filtrierpapier abgetrocknet. In der Flüssigkeit aufbewahrt, sind die Seidenfäden lange haltbar. Man wählt Rohseide, die durch 3—4 stündige Behandlung mit etwa 10%iger Lauge gereinigt wurde. Zum Versuch wird ein Einzelfaden verwendet.

Einfluß fremder Stoffe: Alkalisilikate wirken störend, ebenso Alkalibasen und Eisenoxydsalze (letztere wahrscheinlich wegen ihrer Oxydationswirkung), während Alkalimetalle, Magnesium und die Erdalkalien, Aluminium- und Chromsalze, Zink-, Mangan-, Nickel- und Kobaltsalze die Reaktion nicht weiter beeinflussen, als daß die Rotfärbung des Fadens eine kleine Nuancierung erleidet, z. B. bei Mangansalzen ins Fleischrote spielt. Silber färbt den Faden strohgelb, doch kommt sein Einfluß auf die Goldreaktion kaum in Betracht, weil die gelbe Farbe von der roten verdeckt wird und weil sich andererseits eine zweifelhafte schwache Färbung durch Behandeln mit Salpetersäure leicht identifizieren läßt. Während nämlich eine etwa durch

Silber hervorgebrachte Fadenfärbung in der Säure verschwindet, widersteht die durch kolloides Gold bedingte Rotfärbung. Sie vergeht nur bei der Behandlung mit Chlorwasser, woraus sich gleichzeitig ergibt, daß die Färbung durch elementares Gold verursacht wird. Quecksilber-, Blei-, Kupfer- und Kadmiumsalze stören nicht, wohl aber Arsen, Brechweinstein und die Antimonate. Platinsalze sind nur im Falle eines großen Überschusses hinderlich, da dann der Faden geschwärzt wird. Freie Halogene, Kieselsäure und konzentrierte Mineralsäuren verhindern die Rotfärbung.

Statt der präparierten Seidenfaser kann man sich zum Nachweis des Goldes auch einer möglichst reinen Asbestfaser bedienen. Man braucht nur die Spitze einer solchen Faser mit der auf Gold zu prüfenden Lösung zu tränken und dann schwach zu glühen. Auch in diesem Fall stellt sich Purpurfärbung ein. Die Asbestfaser scheint wegen ihrer Widerstandsfähigkeit gegen Hitze und Reagenzien überhaupt sehr geeignet, als Träger von Färbungsreaktionen zu dienen.

Wenn man neben großen Mengen fremder Stoffe Spuren von Gold (etwa den millionsten Teil und noch weniger) nachzuweisen hat, so verfährt man am besten in folgender Weise: Man dampft die von freiem Chlor durch Kochen befreite Lösung mit reinster Bleifeile bis zur Trocknis ein. Nach dem Zusatz von heißem Wasser wird der Bodensatz durch Dekantation gewaschen und schließlich mit Königswasser behandelt; aus der Lösung wird die kleine Menge gelösten Bleies mittels verdünnter Schwefelsäure gefällt und abfiltriert. Das chlorhaltige Filtrat wird zuerst auf dem Wasserbad, und darauf zur Vertreibung der Schwefelsäure auf dem Sandbad eingedampft. Der Rückstand wird in Königswasser gelöst, auf dem Wasserbad eingedampft, mit wenig Wasser aufgenommen und in bekannter Weise auf Gold geprüft.

b) Einfacher als auf die genannte Art läßt sich Gold durch kolloide Färbung der Borax- oder Phosphorsalzprobe nachweisen (E. G.: 0,025 bezw. 0,030 μg).

Über diese Reaktion ist bereits auf S. 22,9c das Wesentliche gesagt worden.

Über den Einfluß fremder Stoffe wäre noch zu bemerken, daß sie sich größtenteils indifferent verhalten, sofern sie nicht selbst färbend auf die Perle wirken. Auch Eisen stört nicht, da beim Erkalten der Perle die vom Eisen bewirkte Färbung zurückgeht, während die Rubinfärbung des kolloiden Goldes hervortritt. Platinsalze stören die Reaktion, wenn ihr Gehalt 5% übersteigt. Freie Schwefelsäure und freie Halogene verhindern die Färbung, während selbst große Mengen freier Salzsäure ohne Einfluß sind.

13. Jod.

a) Fällung als Quecksilberjodid (E. G.: 0,2 μg).

Kristallformen: Rubinrote, quadratische Täfelchen und spitze Pyramiden von quadratischem Querschnitt. Kleine Kristalle erscheinen im durchfallenden Licht schwarz. Aus konzentrierten Lösungen scheiden sich lange, gelbe, später rot werdende Nadeln aus.

Ausführung der Reaktion: Man fällt mit Quecksilbersalzen. Die Fällung ist in heißem Wasser und in einem Überschuß von Jodkalium löslich. Aus der Jodkaliumlösung kann das Jodquecksilber, z. B. durch Kupfersulfat, wieder gefällt werden. Die mikroskopische Untersuchung geschieht bei starker Beleuchtung im auffallenden Licht.

b) Kolloide Färbung der Stärkekörner durch elementares Jod (E. G.: 0,17 μg).

Man versetzt den Probetropfen mit wenig Stärke (vgl. Brom), Kaliumnitrit und konzentrierter Schwefelsäure. Die Körner färben sich sofort intensiv blau und werden bald schwarz. Bei sehr verdünnten Lösungen erscheinen die Körner blaß graublau. Bei Anwesenheit von zuviel Schwefelsäure hellt sich die Dunkelfärbung auf; die Körner werden dann weinrot. Die Prüfung mit Stärke und Kaliumnitrit gelingt noch bei einer 5000 fachen Verdünnung von Kaliumjodid.

14. Kadmium.

a) Fällung als Kadmiumoxalat (E. G.: 0,34 μg).

Kristallformen: Farblose Rauten und Parallelogramme des triklinen Systems.

Ausführung der Reaktion: Man fällt mit Oxalsäure. Das Oxalat ist in Ammoniak löslich und kristallisiert beim Verdunstenlassen des letzteren in Stäbchen und Tafeln.

Einfluß fremder Stoffe: Durch Säuren (auch Essigsäure) wird die Kristallisation verzögert; ebenso wirken die löslichen Verbindungen von Aluminium, Chrom und Eisen. Ein Zinkgehalt von über 10% stört die Reaktion erheblich.

b) Färbung des Fadens durch das Sulfid (E. G.: 0,01 μg).

Kadmium färbt den Faden bei der Räucherung gelb. Zur nähern Charakterisierung des Niederschlags dienen Schwefelammon, das die Färbung unverändert läßt, sowie 5fach verdünnte Schwefelsäure, in der sich der Sulfidniederschlag löst.

Ist auch Kupfer zugegen, so taucht man den Faden vor dem Beobachten in ein Gemisch von Schwefelnatrium- und Zyankaliumlösung, wodurch das Schwefelkupfer aufgelöst wird.

15. Kalzium.

Fällung als Sulfat (E. G.: 0,04 μg).

Kristallformen: Als wasserfreies Sulfat beim Auskristallisieren aus konz. Schwefelsäure kurze rhombische Prismen. Das für gewöhnlich vorliegende Sulfat mit zwei Molekülen Kristallwasser zeigt dünne monokline Prismen mit durch eine Hemipyramide gebildeten schiefen Endflächen. Besonders charakteristisch sind die sogen. Schwalbenschwanzzwillinge; manchmal beobachtet man auch ×förmige, durch Verwachsung zweier Kristalle nach dem Klinopinakoid entstandenen Zwillingsformen.

Ausführung der Reaktion: Man fällt die zu prüfende Lösung in der Regel durch ein Tröpfchen verdünnter Schwefelsäure oder etwas Natriumsulfat.

Einfluß fremder Stoffe: Starke Säuren beeinflussen die Kristallisation, indem sie die Bildung von Büscheln und Flächen dünner, spitzer Nadeln veranlassen. Chloride dreiwertiger Metalle und große Mengen von Alkalisalzen sind hinderlich, desgleichen Borsäure. In solchen Fällen bleibt nur die Fällung als Oxalat oder Karbonat übrig (E. G.: 0,06 μg).

16. Kalium.

Fällung als Kaliumplatinchlorid (E. G.: 0,05 μg).

Kristallformen: Scharf ausgebildete, zitronengelbe, stark glänzende Oktaeder. Aus konzentrierten Lösungen fallen oft kleeblattähnliche Aggregate von je drei Oktaederchen aus. Die Kristalle haben infolge unregelmäßiger Verwachsungen auch die Form von hexagonalen Tafeln.

Ausführung der Reaktion: Als Reagens benützt man eine 10%ige Lösung von Platinchlorid, die beim Verdunsten in einem Exsikkator keine oktaedrischen Kristalle absetzen darf. Ein Tröpfchen dieser Lösung wird mitten in den neutral oder schwach sauer reagierenden Probetropfen gebracht, worauf sogleich oder bei verdünnten Lösungen bald die oben beschriebenen Kristalle erscheinen. Sehr stark verdünnte Lösungen engt man durch Abdampfen ein.

Einfluß fremder Stoffe: Rubidium, Zäsium oder Ammonium dürfen nicht zugegen sein. Starke Säuren wirken störend; ihr Einfluß kann jedoch durch teilweise Neutralisation mittels Natriumkarbonat und Zusatz von Natrium- oder Magnesiumazetat behoben werden.

17. Kobalt.

a) Fällung als Kaliumkobaltonitrit (E. G.: 0,1 μg).

Kristallformen: Kleine, dunkelgelbe Würfel und Oktaeder (bei langsamer Abscheidung aus heißer Lösung).

Ausführung der Reaktion: Man versetzt die saure oder ammoniakalische Lösung mit Kaliumnitrit und Essigsäure. Im durchfallenden Licht erscheinen die Kristalle fast schwarz. Bei sehr verdünnten Lösungen muß man auf die Kristallisation lange warten.

Einfluß fremder Stoffe: Bei Abwesenheit der Erdalkalimetalle fällt nur das Kobalt. Durch Zusatz von Zäsiumchlorid oder Thalliumnitrit kann die Empfindlichkeit der Reaktion verdoppelt bezw. vervierfacht werden.

b) Fadenfärbung durch Räucherung oder Nitroso-β-naphtol (E. G.: 0,0003! μg).

Kobalt wird nach dem Räucherverfahren auf der Baumwollfaser als schwarzer Niederschlag erhalten. Da dieser Niederschlag gegen verdünnte Salzsäure beständig ist, andererseits die Fällung beim Räuchern eines mit der angesäuerten zu untersuchenden Lösung imprägnierten Fadens mit Schwefelwasserstoff ausbleibt, so ist nur noch eine Unterscheidung von Nickel nötig. Diese gelingt mit einer essigsauren Lösung von Nitroso-β-naphtol, da sich das damit imprägnierte Fadenende bei Anwesenheit von Kobalt rot färbt. Das gleichzeitige Vorhandensein von Nickel stört die Reaktion in keiner Weise.

c) Perlenfärbung (E. G.: 0,2 bis 0,3 μg bei einem Perlendurchmesser von etwa 1 mm).

Kobalt färbt in der äußeren (Oxydations-) wie innern (Reduktions-) Flamme die Boraxperle blau. Bei gleichzeitiger Anwesenheit von viel Mangan oder Eisen wird die Perle violett bezw. grün; in der Reduktionsflamme verschwindet die Farbe des Mangans, die des Eisens verwandelt sich in grün und die Perle erscheint rein blau von Kobalt oder grünlichblau von Kobalt und Eisen.

18. Kohlenstoff.

a) Fällung der Kohlensäure als Kalziumkarbonat (E. G.: 1 µg Kohlenstoff).

Kristallformen: Zuerst pulverig, dann kleine, gut ausgebildete Oktaeder (300fache Vergrößerung!).

Ausführung der Reaktion: Man fällt die in Lösung befindlichen Karbonate mit Kalziumazetat. Graphit und fossile Kohlen sowie organische Substanzen müssen nach dem Mischen mit dem etwa 10fachen Volumen Salpeter auf dem Platinblech geschmolzen werden.

b) Austreibung von gasförmiger Kohlensäure.

Aus unlöslichen Karbonaten wird die Kohlensäure mittels Salzsäure ausgetrieben, wobei die Gasblasen unter einem Deckglas aufgefangen und z. B. mit der Lupe beobachtet werden können.

19. Kupfer.

a) Fällung als Kalium-Kupfer-Bleinitrit (E. G.: 0,03 µg).

Kristallformen: Vgl. Blei.

Ausführung der Reaktion: Man versetzt den zu untersuchenden Tropfen mit ein wenig Natriumazetat, einem Tropfen gesättigter Kaliumnitritlösung, etwas Essigsäure und endlich einem Körnchen Bleiazetat. Kaliumnitrit soll im Überschuß und die Lösungen müssen ziemlich konzentriert sein.

b) Fadenfärbung (E. G.: 0,01 µg).

Kupfer färbt den Sulfidfaden braun. Der Niederschlag ist in 10%iger Salzsäure unlöslich, löslich in Zyankalium. Im Bromdampf (Eintauchen des Fadens in eine Bromatmosphäre) verschwindet die Farbe; der so gebleichte Faden gibt beim Eintauchen in eine angesäuerte Blutlaugensalzlösung die braunrote Ferrozyankupferreaktion.

c) Perlenreaktion: Die Kupferoxydsalze geben in der Oxydationsflamme grüne Perlen. Bei wenig Kupfer ist die heiße Perle grün, nach dem Erkalten blau. Bei großem Kupfergehalt ist die heiße Perle dunkelgrün und undurchsichtig, wird aber beim Erkalten durchsichtig und grünlichblau. In der inneren Flamme wird die Perle braunrot, beim Erkalten undurchsichtig. Beim Phosphorsalz liegen die Verhältnisse ähnlich.

d) Die bekannte Flammenreaktion (smaragdgrün) und die spektralanalytische Methode sind von größter Empfindlichkeit.

20. Lithium.

Die Lithiumsalze werden am besten spektralanalytisch oder durch die karminrote Färbung der Bunsenflamme nachgewiesen.

21. Magnesium.

Fällung als Ammoniummagnesiumphosphat (E. G.: 0,02 µg).

Kristallformen: Anfangs meistens ×förmige Kristallskelette, später gut ausgebildete, hemimorphe rhombische Kristalle, auch dentritische Formen.

Ausführung der Reaktion: Man setzt der schwach ammoniakalisch gemachten Lösung ein Körnchen Natriumphosphat ($Na_2HPO_4 \cdot 12 H_2O$) zu. Bei großen Magnesiamengen setzt man auch etwas Chlorammonium zu. Sehr verdünnte Lösungen brauchen längere Zeit zur Bildung der Kristalle.

Einfluß fremder Stoffe: Von den störenden Stoffen werden Eisen und Aluminium durch Zusatz von Ammoniumzitrat in Lösung gehalten. Kobalt kann mit Eisen und Mangan durch Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd zur ammoniakalischen Lösung, ferner das Nickel als Tripelnitrit mittels Kaliumnitrit, Bleiazetat und Essigsäure gefällt werden.

22. Mangan.

a) Fällung als Oxalat (E. G.: 1 µg).

Kristallformen: Sehr charakteristische Speichenkränze, aus je drei farblosen Stäbchen oder Garben.

Ausführung der Reaktion: Man versetzt die etwas freie Essigsäure haltige Manganlösung mit Kaliumbioxalat.

Einfluß fremder Stoffe: Größere Mengen von Zink, Kobalt, Nickel beeinträchtigen die Bildung der sternförmigen Aggregate; starke Säuren und ein Überschuß von Alkalien hindern oder stören die Reaktion.

b) Färbung der Sodasalpeterschmelze (E. G.: 0,5 µg).

Man taucht einen angefeuchteten Platindraht in ein Gemisch von Soda und Salpeter und verschmilzt die geringe anhaftende Menge. Darauf taucht man den Platindraht in die Probetropfen und erhitzt abermals in der Flamme. Bei Anwesenheit selbst sehr geringer Manganmengen färbt sich die Schmelze blaugrün oder grün. Diese Reaktion gelingt noch neben der 200fachen Menge Zink.

c) Zum Nachweis geringer Manganmengen, 0,05 bis 0,1 µg, erwärmt man etwas Blei-

superoxyd und einige Tropfen konzentrierter Salpetersäure mit einem Tropfen der auf Mangan zu prüfenden Lösung und überträgt die über dem Bleisuperoxyd stehende Lösung mittels eines Pipettchens in die koloriskopische Kapillare, in der man gegebenenfalls die rote Farbe der Übermangansäure beobachten wird. Zur genaueren Feststellung kann man noch ihr sehr charakteristisches Absorptionsspektrum in der spektroskopischen Kapillare ermitteln.

d) Thermolumineszenzreaktion. Für Mangan gilt das beim Wismut beschriebene Verfahren (vgl. S. $30,_{34}$ b). Die Lumineszenzfarbe ist gelb; die Reaktion ist etwas weniger empfindlich wie die auf Wismut.

23. Natrium.

Fällung als Natriumuranylazetat (E. G.: 0,5 μg).

Kristallformen: Gelbliche, voll ausgebildete Tetraeder, dreistrahlige Kristallskelette, auch Tetraeder mit abgestumpften Ecken.

Ausführung der Reaktion: Man setzt dem Probetropfen Uranylammoniumazetat in fester Form zu. Die Lösung darf nicht zu stark verdünnt sein, jedenfalls nicht viel unter 1:1000.

Einfluß fremder Stoffe: Starke Säuren und größere Mengen von Ammonsalzen, ebenso die Gegenwart von Platinchlorid beeinträchtigen die Reaktion.

24. Nickel.

a) Fällung als Dimethylglyoximverbindung (E. G.: 0,5 μg).

Kristallformen: Scharlachrote dichroitische (von rotviolett nach braungelb) Nadelbüschel.

Ausführung der Reaktion: Der ammoniakalisch gemachten Lösung werden einige Kriställchen Dimethylglyoxim zugesetzt, worauf nach schwachem Erwärmen und darauffolgender langsamer Abkühlung die Kristallisation beginnt.

Einfluß fremder Stoffe: Die Reaktion gelingt bei Anwesenheit von selbst sehr großen (1:5000) Kobaltmengen, vorausgesetzt, daß man die Lösung vorher mit viel Ammoniak und Luft schüttelt, wobei sich mit brauner Farbe lösliche Kobaltiake bilden.

Diese Reaktion könnte man wohl auch auf dem Ende eines mit dem Reagens präparierten Baum- oder Schießbaumwollfadens ausführen; dabei ließe sich voraussichtlich eine weit größere Empfindlichkeit erreichen.

b) Fadenfärbung durch das Sulfid. Die Ausführung und die Empfindlichkeit dieser Art des Nachweises sind die gleichen wie beim Kobalt. Zum Unterschied von diesem oder zum Nachweis neben Kobalt müßte man sich der Dimethylglyoximreaktion bedienen.

c) Perlenfärbung (E. G.: 0,2 bis 0,3 μg).

Sowohl Borax- wie Phosphorsalzperlen werden von Nickeloxydulverbindungen in der äußeren Flamme charakteristisch gefärbt; die heiße Boraxperle ist violett-, beim Erkalten wird sie rotbraun; die Phosphorsalzperle ist in heißem Zustande rötlich bis braunrot, kalt gelb oder rötlichgelb.

25. Phosphor.

Fällung der Phosphate als Ammoniummagnesiumphosphat (E. G.: 0,008 μg).

Kristallformen: Siehe Magnesium.

Ausführung der Reaktion: Die meisten Phosphorverbindungen müssen zunächst durch Schmelzen mit Alkali aufgeschlossen werden. Neben einem Tropfen des wässrigen Auszugs der Schmelze bringt man einen ammonchlorid- und etwas magnesiumazetathaltigen Tropfen und vereinigt beide durch ein Tröpfchen Ammoniak.

Einfluß fremder Stoffe: Arsensäure kann leicht zu Täuschungen Anlaß geben, weshalb man der schmelzenden Masse zur Verflüchtigung jener Zyankalium zusetzt. Liegt eine Lösung vor, so läßt sich die Arsensäure durch Reduktion mittels Schwefelsäure und Natriumsulfid unschädlich machen.

Freier Phosphor und Phosphide müssen zuvor mittels Salpetersäure zu Phosphorsäure oxydiert werden.

26. Platin.

a) Fällung als Kaliumchloroplatinat (E. G.: 0,6 μg).

Kristallformen: Zitronengelbe Oktaeder (vgl. Kalium).

Ausführung der Reaktion: Man versetzt die vierwertiges Platin enthaltende Lösung mit Kaliumchlorid. Sehr verdünnte (0,1%ige) Lösungen müssen durch Erwärmen eingeengt werden; noch verdünntere Lösungen werden bis auf einen kleinen Rest eingedampft und dann zur Verdunstung hingestellt. Hierauf gibt man etwas Kaliumchlorid hinzu und bringt das ganze durch bloßes Anhauchen zur Lösung.

b) Reaktion mit Jodkalium (E. G.: 0,005 μg).

Die Reaktion wird so ausgeführt, daß man eine kleine, mit verdünnter (10%iger) Jodkaliumlösung gefüllte Platin- oder Glasöse in einen größeren Tropfen der platinhaltigen Lösung eintaucht, der sich ebenfalls in einer Öse befindet; hierauf wird die koloristkopische Kapillare beschickt. Bei einem Platingehalt von 0,004 bis 0,005 mg im Kubikzentimeter ist in der 3 cm langen und 0,2 mm weiten Kapillare die bekannte Rotfärbung noch deutlich zu erkennen.

c) Färbung der Borax- oder Phosphorsalzperle (E. G.: 0,05 μg, vgl. Perlenfärbungen).

27. Quecksilber.

(Einwertiges Quecksilber.)

a) Fällung als Merkurochlorid (Kalomel, E. G.: 0,25 μg).

Kristallformen: Feine Nadeln, die bald zu Körnchen zerfallen, die bei 600facher Vergrößerung quadratischen Querschnitt erkennen lassen.

Ausführung der Reaktion: Man fällt die Oxydulverbindung mittels Salzsäure aus. In sehr verdünnten Lösungen kann man die Reaktion durch Zusatz von Ammoniak beschleunigen. Im übrigen ist die durch das Ammoniak bewirkte Schwarzfärbung, die mit schwachen Objektiven bei starker Beleuchtung von oben deutlich wahrzunehmen ist, für den Nachweis von Quecksilberoxydul genügend.

(Zweiwertiges Quecksilber.)

b) Fällung als Merkurijodid (E. G.: 0,08 μg).

Kristallformen: Rubinrote quadratische Täfelchen, vierseitige spitze Pyramiden. Aus konzentrierten Lösungen fallen manchmal dünne gelbe Nadeln und Kristallskelette, die bald in die rote Form übergehen.

Ausführung der Reaktion: Man fällt die Quecksilberoxydsalz haltige Lösung mit Jodkalium. Der hochrote Niederschlag löst sich in heißem Wasser ebenso im Überschuß des Fällungsmittels. Man kristallisiert ihn gewöhnlich aus heißem Wasser um. Aus der Jodkaliumlösung kann er durch Kupfersulfat wieder gefällt werden.

c) Fadenfärbungen (E. G.: 0,01 bezw. 0,005 μg).

Quecksilberoxydulnitrat kann man leicht nachweisen, indem man das mit der zu untersuchenden Lösung imprägnierte Baumwollfadenende mit Ammoniak räuchert. Es tritt dann Schwärzung der Faser ein.

Quecksilberoxydsalze geben nach dem Räucherverfahren eine deutliche, gegen Säuren beständige Fällung. Der Sulfidfaden wird in einer neutralen Sublimatlösung gelb gefärbt. Schwefelammonium färbt den gelben Teil des Fadens sofort schwarz.

28. Schwefel.

[Freier Schwefel, Sulfide, Sulfate, Sulfite, Thiosulfate.]

Freien Schwefel löst man in rückstandfreiem Schwefelkohlenstoff und läßt auf dem Objektträger verdunsten. Bessere Kristalle erhält man, wenn man der auszuziehenden Substanz vor dem Lösen in Schwefelkohlenstoff etwas Benzin zusetzt. Auch Chloroform ist als Lösungsmittel zu empfehlen; nach dem Verdunsten erhält man säulenartige Kristalle und parallele Leisten von dünnen Nadeln. Freien Schwefel kann man natürlich auch durch Sublimation aus einem Gemenge isolieren.

Sulfide, Sulfite und Thiosulfate müssen durch Schmelzen mit Soda und Salpeter oder mittels rauchender Salpetersäure in Sulfate verwandelt werden; man zieht die Schmelze mit heißem Wasser aus und säuert schwach an.

a) Fällung der Sulfate als Kalziumsulfat (E. G.: 0,2 μg Schwefel).

Kristallformen: Vgl. Kalzium.

Ausführung der Reaktion: Man fällt mit Kaliumazetat und versetzt, wenn die Reaktion ausbleibt, oder wenn nadelförmige Kristalle erscheinen, mit etwas Ammoniumazetat. Als charakteristisch gelten schiefe Prismen oder Schwalbenschwanzzwillinge. Stark verdünnte Lösungen müssen durch Abdampfen eingeengt werden.

Störungen durch fremde Stoffe: Vgl. Kalzium.

b) Fällung als Zäsiumalaun (E. G.: 0,12 μg Schwefel).

Kristallformen: vgl. Aluminium.

Ausführung der Reaktion: Die Fällung geschieht mittel Zäsiumchlorid und Aluminiumnitrat. Die Lösung darf gleich der bei a nicht zu verdünnt sein. Die Grenze sofortiger Reaktion liegt bei einer Verdünnung von 1 (Natriumsulfat) : 400.

Zum Nachweis der schwefligen Säure dient die Reaktion mit Kaliumferrizyanid und Uranylazetat in verdünnter essigsaurer Lösung, wobei ein roter Niederschlag von Uranylferrozyanid entsteht.

29. Silber.

a) Fällung als Chlorsilber (E. G.: 0,1 µg).

Kristallformen: Vgl. Chlor.

Ausführung der Reaktion: Das gefällte Chlorsilber ist amorph und für die mikrochemische Beobachtung wenig geeignet. Man kristallisiert es aus heißer Salzsäure durch Abkühlenlassen der Lösung um, oder läßt seine ammoniakalische Lösung langsam verdunsten.

Einfluß fremder Stoffe: Alkalisalze, lösliche Chromate, Phosphate und Arseniate haben keinen Einfluß; Zink- und Antimonchlorid bewirken eine Kristalländerung, und zwar entstehen sechsseitige Tafeln, ebenso Goldchlorid, wobei Oktaederskelette, und Platinchlorid, bei dessen Gegenwart kreuzförmige Rosetten entstehen. Sublimat, Ammoniummolybdat, besonders Zinnchlorid, schädigen die Reaktion.

b) Färbung des Sulfidfadens (E. G.: 0,005 µg).

Silber liefert einen je nach seiner Konzentration braun bis schwarzgefärbten Faden. Entfärbt man diese Färbung durch Eintauchen in Hypochlorit, so wird sie durch alkalische Traubenzuckerlösung oder Zinnchlorür wieder hervorgebracht.

c) Färbung der Borax- oder Phosphorsalzperle (E. G.: 0,18 µg).

Die Ausführung ist bereits bei den Perlenfärbungen (S. 17,v) beschrieben worden; es mag nur noch betont werden, daß die Reaktion auch mit einer ammoniakalischen Chlorsilberlösung gelingt.

Über den Einfluß fremder Stoffe gilt das beim Gold angeführte.

30. Silizium.

a) Fällung der Silikate als Natriumfluorsilikat (E. G.: 0,005 µg Silizium).

Kristallformen: Sechsseitige Täfelchen und Sterne von blaßroter Farbe oder, wenn konzentrierte Lösungen vorliegen, sechsstrahlige Rosetten.

Ausführung der Reaktion: Man löst die Probe in Flußsäure oder einem Gemisch von Fluorammonium mit Salzsäure und fällt mit Kochsalz. Bei Gegenwart von Titan-, Zinn-, Zirkon- oder Borverbindungen, die ähnlich kristallisierende Natriumsalze geben, erhitzt man die Substanz mit Flußsäure oder Fluorammon und Schwefelsäure und fängt das entweichende Fluorsilizium in einem Wassertropfen auf. Die Temperatur darf dabei 140° nicht übersteigen. Den Wassertropfen, der das Fluorsilizium enthält, versetzt man mit Kochsalz und läßt ihn eindunsten.

b) Färbung mit Malachitgrün oder Methylenblau. Die durch wiederholtes Abdampfen mit Salzsäure in unlöslicher Form abgeschiedene Kieselsäure wird nach dem Auswaschen mit einer wässerigen bezw. essigsauren Lösung obgenannter Farbstoffe versetzt, wobei intensive Grün- bezw. Blaufärbung der gelatinösen Kieselsäure erfolgt.

31. Stickstoff.

[Salpetersäure und Nitrate.]

a) Fällung mittels Nitron (Diphenylendanilohydrotriazol).

Kristallformen: Feine Nadelbüschel.

Ausführung der Reaktion: Man säuert den Probetropfen mit Essigsäure an und versetzt ihn mit einigen Körnchen Nitron. Es empfiehlt sich, den entstehenden Niederschlag aus seiner Lösung in heißem Wasser umzukristallisieren.

Einfluß fremder Stoffe: Salpetrige, Chlor- und Überchlor-Säure, Jodwasserstoff und einige organische Säuren geben mit Nitron gleichfalls Fällungen, die sich aber vom Nitronnitrat durch ihre Kristallformen unterscheiden.

b) Farbreaktion mit Diphenylamin (E. G.: 0,01 µg).

Diese äußerst empfindliche Reaktion wird in einer Glasöse vorgenommen (die Platinöse ist nicht verwendbar, da sie namentlich im frischausgeglühten Zustand auch ohne Zusatz eines Nitrates das Reagens blau färbt). Zu einer Auflösung von Diphenylamin in konzentrierter Schwefelsäure, die sich in der Glasöse befindet, wird ein Tröpfchen der zu untersuchenden Probe ebenfalls mittels einer kleinen Öse gebracht. Um eine zweifelhafte Färbung beurteilen zu können, läßt man den Tropfen in eine kolorimetrische Kapillare fließen und beobachtet ihn nach deren Verschließen mittels eines Deckgläschens (Luftbläschen stören) bei schwacher Vergrößerung im durchfallenden Licht. Diese Reaktion ist nur dann charakteristisch, wenn andere Oxydationsmittel (wie Eisenchlorid, salpetrige Säure usw.) abwesend sind.

[Salpetrige Säure und Nitrite.]

c) Bildung von Jodstärke (E. G.: 0,25 µg).

Die Lösung wird mit Schwefelsäure schwach angesäuert und mit etwas Kaliumjodid und

einigen Stärkekörnern geprüft (vgl. Jod). Die Anwesenheit von Mangan, Eisen, Sauerstoffverbindungen des Chlors u. ä. können zu Verwechslungen führen. In solchen Fällen kann man sich der bereits mehrfach genannten Tripelnitritreaktion (s. S. $21,_5$ a) bedienen, nachdem man sich mittels Bleiazetat von der Abwesenheit der niederen Sauerstoffverbindungen des Chlors überzeugt (Ausbleiben der Braunfärbung) hat, die eine gleichzeitige Anwesenheit von Nitriten ausschließen.

[Ammoniak.]

d) Fällung als Chloroplatinat (E. G.: 0,1 μg).

Kristallformen: Sie gleichen denen der entsprechenden Kaliumverbindung.

Ausführung der Reaktion: Vor der Fällung wird das Ammoniak in der Regel auf dem Objektträger abdestilliert. Der Probetropfen wird nach dem Zusatz von etwas Salzsäure eingedampft. Man umschließt darauf den Rückstand mit einem Glas- oder Metallring (etwa $1^1/_2$ mm hoch), den man nach dem Versetzen der Probe mit einem Tropfen starker Lauge mit einem Deck- oder kleinen Uhrgläschen bedeckt, das nach unten einen ausgebreiteten Tropfen verdünnter Salzsäure zur Absorption und oben einen großen Wassertropfen zur Kühlung trägt. Sodann wird vorsichtig erwärmt. Das am untern Tropfen des Deckgläschens entstandene Chlorammon wird darauf in bekannter Weise weiter untersucht.

32. Strontium.

Der Nachweis wird durch die rote Flammenfärbung oder mit dem Spektroskop erbracht.

33. Wasserstoff.

Wasser: Feuchtigkeitsspuren werden dadurch nachgewiesen, daß man einen Glasfaden oder dünnen Draht, an dessen Ende eine kleine Menge eines wasserlöslichen Teerfarbstoffes haftet, in ein Röhrchen eingeführt, in dem die auf Wasser zu prüfende Substanz vorsichtig erhitzt wird. Von Farbstoffen kommen z. B. Methylenblau und Malachitgrün in Betracht. Auf diese Art kann man noch 30 μg Wasser auffinden. Auch Kaliumpermanganat eignet sich als Indikator, da ein in der Proberöhre durch Erhitzen eines Tröpfchens Kaliumpermanganatlösung erzeugter grauer Überzug von Permanganat sofort prachtvoll violett wird, wenn in der Röhre eine wasserhaltige Substanz erhitzt wird. Größere Wassermengen werden durch das sich bildende Kondensat schon mit freiem Auge erkannt.

Der elementare Wasserstoff wird spektralanalytisch nachgewiesen.

34. Wismut.

a) Fällung als Kaliumwismutsulfat (E. G.: 0,05 μg).

Kristallformen: Farblose, zuerst runde, dann sechsseitige Scheibchen, die allmählich zu sternförmigen Gebilden anwachsen.

Ausführung der Reaktion: Der mindestens 0,2% Wismut enthaltende Probetropfen wird nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure mit Kaliumsulfat in Berührung gebracht.

Die Reaktion gelingt auch bei Gegenwart von Blei.

b) Thermolumineszenzreaktion. (E. G.: etwa 0,0001 μg!).

Nach Versuchen des Verfassers gelingt es, mit einer neuartigen Thermolumineszenzerscheinung Spuren von Wismut leicht und sicher zu erkennen. Das Wesen der Reaktion beruht darauf, daß Präparate von Erdalkalien-, besonders Kalzium-Verbindungen bei Gegenwart gewisser Verunreinigungen, wie Mangan oder Wismut, bei der Berührung mit einer Wasserstofflamme charakteristische Lumineszenzen zeigen.

Die Reaktion auf Wismut wird folgendermaßen ausgeführt: Man bringt zunächst auf das etwas breitgeklopfte Ende eines dünnen Platindrahtes oder in eine Platinöse eine Kalziumverbindung, am besten reinstes Kalziumkarbonat, das man zu einem dünnen Brei anrührt, und glüht in der Flamme schwach aus. Fährt man mit dem so präparierten Platindraht wiederholt durch eine kleine Wasserstofflamme, so bemerkt man bald, daß das Kalziumpräparat bei der Berührung mit der Flamme kurze Zeit gelblich oder bläulichweiß aufleuchtet. Je reiner die betreffende Verbindung ist, desto unbedeutender ist auch die auftretende Lumineszenz. Wenn man nun mittels einer Platinöse, die ein Fassungsvermögen von 1 bis 2 Milligramm hat, etwas von einer Wismutverbindung auf das für sich schwach lumineszierende Kalziumpräparat bringt und damit wieder einige Male durch die Wasserstofflamme fährt oder an den untern Flammenrand kurze Zeit anlegt, so beobachtet man alsbald prachtvolle zyanblaue Lumineszenz. Die Erscheinung tritt beim Auftreffen der Wasserstofflamme ein und ist nur wenige Augenblicke sichtbar, da sie durch die bald beginnende Gelb-

glut verdeckt wird. Sorgt man dafür, daß keine so große Erhitzung eintritt, so kann man die Lumineszenz dauernd erhalten. Dies ist z. B. der Fall, wenn man auf die Spitze des Röhrchens, aus dem die Flamme brennt, etwas von dem mit Wismut präparierten Kalksalz bringt. Man kann die Reaktion natürlich beliebig oft wiederholen. Mittels einer salpetersauren Lösung von Wismutnitrat mit einem Gehalt von etwa 0,00001% Wismut (d. i. eine Verdünnung von 1 zu 10 Millionen), erhält man noch eine deutliche, wenn auch schon schwache Reaktion. Bei der Untersuchung sehr verdünnter Lösungen ist es vorteilhaft, nebenher einen blinden Versuch zu machen, d. h. einen zweiten, am besten in denselben Glasstab eingeschmolzenen und mit dem gleichen Kalkpräparat versehenen Platindraht mit etwas reinem Wasser zu benetzen. Die beiden sehr nahe aneinandergerückten Drahtenden können dann in der Flamme gleichzeitig beobachtet werden. Von größtem Vorteil für die Reaktion ist ihr sicheres Eintreten bei Gegenwart von zahlreichen fremden Stoffen. Sind Substanzen zugegen, die die Flamme färben, so beobachtet man durch ein mäßig dickes Kobaltglas. Der Wasserstoff braucht nicht weiter gereinigt zu werden. Es genügt, wenn man eine Waschflasche mit Wasser einschaltet. Die Flamme läßt man am besten aus einer sehr feinen Quarz-, Platin- oder Porzellanrohrspitze brennen. Die Lumineszenz beobachtet man vorteilhaft im verdunkelten Raum. Statt der Platindrähte können auch die im Handel erhältlichen Magnesiastäbchen oder auch schmale Glimmerstreifchen verwendet werden.

35. Zink.

a) Fällung als Zinkferrizyanid (E. G.: 0,05 μg).

Kristallformen: Gelbe Würfel.

Ausführung der Reaktion: Man versetzt die stark verdünnte, etwa 0,1%ige salz- oder salpetersaure Lösung mit einem Körnchen Ferrizyankalium (rotem Blutlaugensalz).

Einfluß fremder Stoffe: Kadmium- und Magnesiumsalze beeinträchtigen die Reaktion.

b) Rinnmannsches Grün. Man verascht eine mit der Probe, der man vorher etwas Kobaltlösung zugesetzt hat, durchtränkte Filtrierpapierfaser oder taucht, wie bei den Fadenreaktionen, eine sehr dünne, reine Asbestfaser in ein Tröpfchen der Zink-Kobaltlösung und glüht ganz schwach. Zinn, Titan und Antimon geben ähnliche Färbungen, doch kommt dies wenig in Betracht, da diese Elemente nach der Gruppentrennung vom Zink schon abgeschieden wurden.

36. Zinn.

a) Fällung als Zäsiumzinnchlorid (E. G.: 0,5 μg).

Kristallformen: Gut entwickelte, scharfe Oktaeder und Hemiedrien von diesen, ferner Tetraeder und solche mit abgestumpften Ecken.

Ausführung der Reaktion: Man fällt die das Zinn als Stannisalz (gegebenenfalls mittels Königswassers in dieses überzuführen) enthaltende Probe mit Zäsiumchlorid. Durch Zusatz von starker Salzsäure wird die Kristallisation verlangsamt und die entstehenden Kristalle werden größer. Wenn noch immer sehr kleine Kristalle entstehen, so ist die Konzentration der Lösung an Zinn zu groß.

b) Fadenfärbung (E. G.: 0,003 μg). Man taucht einen mit der fraglichen Lösung imprägnierten Baumwollfaden in eine Goldchloridlösung, wobei bei Anwesenheit von Zinnchlorür eine Violettfärbung auftritt, die in Säuren beständig ist, aber in Chlorwasser verschwindet.

Viertes Kapitel.

Der Gang einer zusammengesetzten Analyse.

Im folgenden soll der bisher übliche, altbewährte Gang einer qualitativen Analyse kurz skizziert werden. Das Absondern der einzelnen Niederschläge wird durch Zentrifugieren oder durch Filtration durch weiße oder schwarze Filterchen vorgenommen. Zur genaueren Feststellung dieser Niederschläge wird man zu den im dritten Kapitel angeführten Methoden greifen müssen. In vielen Fällen wird es aber durchaus nicht nötig sein, eine vollständige Trennung der einzelnen Metalle auszuführen, da manche Reaktionen auch bei Gegenwart verwandter Stoffe gelingen. So kann man beispielsweise Antimon neben Zinn, Kobalt neben Nickel und umgekehrt nachweisen.

Handelt es sich um die Auffindung von Spuren von Stoffen neben großen Mengen anderer Substanzen, so wird man durch wenigstens teilweise Entfernung der letzteren ein besseres gegenseitiges Verhältnis zu erzielen suchen und andrerseits auch eine weitere Konzentrierung der Lösung durch Eindampfen ermöglichen. Zur mikrochemischen Analyse von Mineralien, Wässern, Le-

gierungen usf. kann hier keine besondere Anleitung gegeben werden. Vielfach fehlt es überhaupt noch an gut ausgebauten Methoden; einige Angaben finden sich in den Lehrbüchern von Behrens, Emich, Hinrichs u. a.

Die nachstehend beschriebenen Methoden sind dem analytischen Lehrbuch von Fresenius auszugsweise entnommen; dabei bleibt es dem Ermessen des Übenden überlassen, die einzelnen Trennungen früher oder später abzubrechen und die mikrochemischen Sonderreaktionen zu versuchen.

I. Die Behandlung mit Salzsäure.

(Auffindung des Silbers, Quecksilberoxydduls und Bleies).

α. Es liegt eine wässrige Lösung von saurer oder neutraler Reaktion vor. Der durch einen Überschuß von Salzsäure hervorgebrachte Niederschlag (1) wird nach kurzem Waschen mit kaltem Wasser mit heißem Wasser ausgezogen, wobei das Chlorblei in Lösung geht. Das Chlorsilber wird in Ammoniak gelöst, der zurückbleibende Niederschlag ist schwarz oder grau und enthält das Quecksilberoxydul.

β. Es liegt eine wässrige Lösung von alkalischer Reaktion vor.

1. Der ohne Gasentwicklung entstandene Niederschlag (1′) ist weiß oder gefärbt. Im ersten Fall wird er nach VII behandelt, im letzteren aber mit Königswasser gekocht, die Lösung nach II, der Rückstand ebenfalls nach VII untersucht.
2. Der unter Schwefelwasserstoffentwicklung entstandene Niederschlag (1″) wird wie oben erwähnt behandelt, das Filtrat aber nach III.
3. Bei Blausäureentwicklung (ev. mit Schwefelwasserstoff gemischt) wird längere Zeit mit Salzsäure gekocht, das Filtrat nach II, ein Rückstand nach VII untersucht.
4. Wenn beim Hinzufügen von Salzsäure nur Schwefelwasserstoffgeruch entsteht, so geht man auf III über, auf II, wenn weder Geruch noch Niederschlag entstehen.

γ. Ist die ursprüngliche Lösung salpetersauer, so wird sie zunächst mit Wasser verdünnt (eine etwa entstehende, auf Wismut deutende Trübung wird durch Salpetersäure zum Verschwinden gebracht) und dann erst mit Salzsäure versetzt. Der Niederschlag (1) wird wie bei *a* behandelt.

II. Die Behandlung mit Schwefelwasserstoff.

(Auffindung von Arsen, Antimon, Zinn, Gold, Platin; Blei, Wismut, Kupfer, Kadmium, Quecksilberoxyd).

Die saure Lösung, beziehungsweise das Filtrat von (1) und (1′) wird mit Schwefelwasserstoffgas oder -wasser übersättigt und der Niederschlag (2), im Falle er nicht weiß und feinkörnig ist (Schwefel), filtriert, ausgewaschen und längere Zeit mit gelblichem Schwefelammonium (bei Anwesenheit von Kupfer, sofern nicht auch Quecksilberoxyd vorhanden ist, mit Schwefelnatrium) erwärmt. Nach dem Verdünnen mit etwas Wasser wird gegebenenfalls filtriert und der Rückstand gut gewaschen. Das Filtrat wird mit Salzsäure in geringem Überschuß versetzt. Wenn nur eine rein weiße Trübung von ausgeschiedenem Schwefel entsteht, so enthält die Lösung keines der gesuchten Metalle, ist der entstandene Niederschlag (3) aber gefärbt, so wird er abfiltriert und gewaschen. Ein rein gelber Niederschlag deutet auf Arsen und Zinnoxyd, ein orangegelber auf Antimon, ein brauner oder schwarzer auf Zinnoxydul, Platin oder Gold. Zur genauen Ermittlung der einzelnen Metalle mischt man den vorher getrockneten Niederschlag mit einem Teil wasserfreien Natriumkarbonat und 1 Teil Salpeter und bringt ihn in schmelzenden Salpeter (2 Teile). Die erkaltete Schmelze wird mit kaltem Wasser aufgeweicht, filtriert und mit 50proz. Alkohol, den man jedoch nicht mit dem Filtrat vereinigt, gewaschen. Das Filtrat enthält das Arsen als arsensaures Natron. Den Rückstand der Schmelze erwärmt man mit Salzsäure und fügt nach dem Verdünnen mit Wasser ein Stückchen chemisch reines Zink hinzu. Dadurch werden das antimonsaure Natron und das Zinnoxyd zu Antimon bezw. Zinn reduziert. Nach fast beendigter Wasserstoffentwicklung wird der Rest des Zinkstückchens entfernt, die Chlorzinklösung abgegossen und der Rückstand mit Salzsäure erwärmt. Antimon und Zinn gehen in Lösung und können mikrochemisch nebeneinander nachgewiesen werden. Um sich von der Anwesenheit von Gold und Platin zu überzeugen, wird das Ungelöste mit etwas Wasser unter Zusatz eines Körnchens Weinsäure und Salpetersäure schwach erwärmt. Findet völlige Lösung statt, so sind die zuletzt genannten Metalle nicht vorhanden und man kann in der Lösung das Antimon nochmals nachweisen. Im gegenteiligen Fall wird der Rückstand in einem Porzellan- oder Quarzschälchen mit Königswasser behandelt und die Lösung auf ein Minimum eingedampft. Darin lassen sich Gold und Platin entweder nebeneinander nachweisen, oder man sondert das Platin durch Abdampfen der Lösung mit Salmiak (wodurch das Gold in Lösung geht), und nachheriges Waschen mit schwachem Weingeist ab. Den Platinsalmiak verwandelt man durch Glühen in Platinschwamm (Glühreaktion!).

Der Rückstand von (2) wird nach vollständigem Auswaschen mit verdünnter Salpetersäure gekocht, wodurch er bei Abwesenheit von Quecksilber meistens in Lösung geht. Ein Teilchen der vom ausgeschiedenen Schwefel abfiltrierten Probe wird mit Schwefelsäure auf Blei geprüft. Bei Anwesenheit von Blei wird die gesamte Lösung mit verdünnter Schwefelsäure auf dem Wasserbad bis zur Vertreibung der Salpetersäure abgedampft und nach dem Verdünnen mit Wasser vom Bleisulfat abfiltriert. Das Filtrat oder die von vornherein bleifreie Lösung werden mit einem Überschuß von Ammoniak erwärmt. Ein entstehender weißer Niederschlag beweist die Anwesenheit von Wismut, eine Blaufärbung (koloriskopische Kapillare!) die von Kupfer. In der vom Wismut abfiltrierten Lösung weist man nach der Entfärbung der Kupferlösung mittels Zyankaliumlösung, das Kadmium mittels Schwefelwasserstoff nach.

Der ungelöste Teil des Rückstandes von (2) kann außer Quecksilbersulfid auch Bleisulfat, Zinnoxyd und, wegen der nicht ganz idealen Trennungsmethoden auch noch Schwefelgold und Schwefelplatin enthalten. Man prüft ihn nach

dem Auflösen einer Probe in Salzsäure, der man ganz wenig chlorsaures Kalium hinzugefügt, auf Quecksilber. Den Rest schmilzt man mit Soda und Zyankalium zusammen und zieht mit Wasser aus. Das Ungelöste wird nach dem Auswaschen mit Salpetersäure erwärmt und die klare Lösung auf Blei geprüft. Der ausgewaschene Rückstand von der Salpetersäurebehandlung wird kurze Zeit mit Salzsäure gekocht und nach dem Abgießen der Säure mit Wasser versetzt; dadurch geht vorhandenes Metazinnsäurehydrat in Lösung. Sollte dabei abermals ein Rückstand bleiben, so wäre auf Gold und Platin zu prüfen.

III. Die Behandlung mit Schwefelammonium.

(Auffindung von Aluminium, Chrom, Zink, Mangan, Eisen, Kobalt, Nickel).

A. Bei Abwesenheit von phosphor-, bor-, oxal- und kieselsauren Salzen der alkalischen Erden, sowie der Fluormetalle.

Wenn ein Teilchen der ursprünglich rein wäßrigen neutralen Lösung nach dem Verjagen des Schwefelwasserstoffs und Hinzufügen von etwas Salpetersäure beim Zusatz von etwas Ammoniak bis eben zur alkalischen Reaktion und kurzem Erhitzen gefällt, eine saure oder alkalische Lösung aber nicht gefällt wird, so ist die Abwesenheit der unter A angeführten Salze erwiesen. Dabei ist zu bemerken, daß die Fällung der borsauren alkalischen Erden durch die Gegenwart von Chlorammon leicht verhindert wird, ebenso werden salzsaure Lösungen von oxalsaurer Magnesia durch Ammoniak unvollständig, in sehr verdünntem Zustand gar nicht gefällt.

Nach dieser Feststellung werden die ursprüngliche Lösung bezw. das Filtrat von (1), (1″) und (2) mit etwas Salmiak, dann bis eben zur alkalischen Reaktion mit Ammoniak, endlich mit Schwefelammonium im Überschuß versetzt, durchgemischt und einige Zeit erwärmt; der entstandene flockige Niederschlag (4) wird abfiltriert und mit etwas schwefelammonhaltigem Wasser gewaschen. Man übergießt ihn mit kalter, ungefähr 1:5 verdünnter Salzsäure im Überschuß und filtriert nach einiger Zeit ab. Ein schwarzer Rückstand, auf Kobalt und Nickel deutend, wird nach dem Auswaschen getrocknet und geglüht. Man erwärmt ihn dann mit Salzsäure, der man etwas Salpetersäure zusetzt, fügt zuerst Wasser, dann Ammoniak in geringem Überschuß hinzu. Das Filtrat wird nach dem Eindampfen behufs Vertreibung der Ammonsalze schwach geglüht, und der Rückstand in salpetersäurehaltiger Salzsäure gelöst. In dieser Lösung können Kobalt und Nickel entweder nebeneinander (Kobalt durch Nitroso-β-naphtol, Nickel durch Dimethylglyoxim) nachgewiesen werden, oder man prüft die Flüssigkeit mit salpetrigsaurem Kalium und Essigsäure auf Kobalt (gelber Niederschlag), filtriert nach einigem Stehen und prüft das Filtrat auf Nickel.

Der gelöste Teil von (4) wird bis zur völligen Verjagung des Schwefelwasserstoffs erwärmt, nach dem Zusatz von etwas Salpetersäure nochmals gekocht, evtl. filtriert, stark eingedampft, mit konzentrierter Lauge im Überschuß versetzt, wieder erwärmt und vom gebliebenen unlöslichen Niederschlag (5) abfiltriert. Vom Filtrat kann ein Teilchen mit Schwefelwasserstoff auf Zink, ein anderes nach dem Ansäuern mit Salzsäure mit Ammon auf Aluminium geprüft werden.

Von dem Niederschlag (5) löst man ein Teilchen in Salzsäure und prüft mit Ferrozyankalium oder Rhodankalium, natürlich nach vorangegangener Oxydation mit Brom oder Salpetersäure, auf Eisen; ein weiteres Teilchen schmilzt man mit Soda und Kaliumchlorat zusammen und prüft nach dem Auskochen der Schmelze mit Wasser auf Chrom, oder bei dessen Abwesenheit auf Mangan. Bei Anwesenheit von Chrom aber wird der Rest des Niederschlages (5) in Salzsäure gelöst, die Lösung fast eingedampft, verdünnt, mit Soda nahezu neutralisiert und Bariumkarbonat in einigem Überschuß hinzugefügt. Nach längerem Stehen filtriert man von der farblos gewordenen Flüssigkeit ab, prüft den Niederschlag auf Chrom, das Filtrat aber befreit man durch Ausfällen mit Schwefelsäure vom Barium, filtriert ab und dampft bis auf einen kleinen Rest ein, den man mit konzentrierter Lauge im Überschuß versetzt. Ein zurückgebliebener Niederschlag wird nach dem Filtrieren und Auswaschen auf Mangan, das Filtrat, bezw. die Lösung z. B. mit Schwefelwasserstoff auf Zink geprüft, das wegen der Anwesenheit des Chroms möglichenfalls seiner ganzen Menge nach hier gefunden werden kann.

B. Bei vermuteter Anwesenheit der unter A angeführten Salze.

Dieses Verfahren wird anzuwenden sein, wenn die ursprüngliche saure oder alkalische Lösung nach der bei A angegebenen Behandlung durch Ammoniakzusatz bis eben zur alkalischen Reaktion und nachherigem Erhitzen gefällt wird, ebenso dann, wenn die Lösung die grüne oder violette Färbung der Chromoxydsalze deutlich zeigt.

Der auf die gleiche Art wie bei A erzeugte Niederschlag (4′) kann folgende Stoffe enthalten: Eisen, Nickel, Kobalt (an der dunklen Färbung zu erkennen), Mangan, Zink, Chrom (an der Farbe der Lösung erkennbar), Tonerde; Barium, Strontium, Kalzium, Magnesium. Die 4 letzten Stoffe können entweder in Verbindung mit Phosphorsäure, Borsäure, Oxalsäure, Kieselsäure oder auch mit Chromoxyd oder als Fluormetall mit niedergefallen sein. Ebenso können sich freie Kieselsäure als Hydrat und freier Schwefel im Niederschlag befinden. Den Niederschlag behandelt man gleich nach dem Auswaschen wie bei A mit kalter verdünnter Salzsäure und filtriert von einem gebliebenen Rückstand (6) ab. Von diesem Rückstand prüft man nach dem Auswaschen einen Teil z. B. mit Phosphorsalz in der Oxydationsflamme, wobei man Kieselsäure an dem bekannten Kieselskelett erkennt. An der Perlenfarbe kann man oft Kobalt oder Nickel sogleich erkennen. Der Rest des Niederschlages wird mit konz. Schwefelsäure erwärmt, wobei das Fluor als Fluorwasserstoff, bezw. Siliziumfluorwasserstoff frei wird. Der nach dem Behandeln des Rückstandes mit wäßrigem Weingeist (1:1) gebliebene Rückstand ist schwefelsaures Kalzium, während sich Kobalt und Nickel in der schwefelsauren Lösung befinden und dort wie oben nachgewiesen werden können.

Das Filtrat von (6) wird zur Vertreibung des Schwefelwasserstoffs gekocht und nötigenfalls filtriert.

Eine kleine Probe davon wird mit verdünnter Schwefelsäure versetzt und ein entstehender Niederschlag (7) abfiltriert und gewaschen. Man zersetzt ihn durch Kochen oder Schmelzen mit Soda, wäscht die gebildeten Karbonate aus und prüft nach dem Lösen in Salzsäure und Verdampfen zur Trocknis die wäßrige Lösung nach IV auf Barium, Strontium und eventl. Kalzium. Das Filtrat von (7) oder die durch Schwefelsäure nicht veränderte Lösung wird mit dem dreifachen Volumen Weingeist versetzt, wobei sich das schwefelsaure Kalzium ausscheidet, das nach dem Lösen in Wasser durch oxalsaures Ammonium in das Oxalat übergeführt werden kann.

Eine zweite größere Probe des Filtrats (6) erhitzt man mit etwas Salpetersäure und prüft ein Teilchen davon wie oben auf Eisen. Den Rest der Probe versetzt man zur Abscheidung vorhandener Phosphor- und Kieselsäure mit einer genügenden Menge Eisenchlorid, verdampft die Flüssigkeit am Wasserbad bis auf einen kleinen Rest, verdünnt mit etwas Wasser, stumpft mit Soda die freie Säure fast ab und setzt in der Kälte einen geringen Überschuß von Bariumkarbonat zu. Man filtriert den Niederschlag (8) nach dem Absetzen, kocht ihn nach vorherigem Waschen längere Zeit mit Lauge, filtriert und prüft das Filtrat nach dem Ansäuern mit Salzsäure, Zusatz von Ammon bis zur alkalischen Reaktion und Kochen, auf Aluminium. Da aber der entstandene Niederschlag (9) auch leicht Kieselsäure sein könnte, so wird er zunächst darauf geprüft (wie oben). Ergibt die Prüfung z. B. mit der Phosphorsalzperle tatsächlich Kieselsäure, so wird der Rest des Niederschlags (9) mit saurem schwefelsaurem Kalium geschmolzen und die Schmelze mit Salzsäure behandelt. Dabei löst sich die Tonerde, während die Kieselsäure ungelöst zurückbleibt. Der in Lauge unlösliche Teil von (8) wird nach dem Schmelzen mit Soda und Salpeter oder chlorsaurem Kalium wie oben auf Chrom geprüft.

Das Filtrat (von 8) wird mit Salzsäure angesäuert, die Kohlensäure durch Kochen ausgetrieben, schließlich mit etwas Ammoniak und Schwefelammonium versetzt. Ein entstandener Niederschlag (10) wird abfiltriert und gewaschen. Er kann Mangan, Zink, Kobalt und Nickel (die beiden letzten in Spuren), enthalten und wird, wie oben angegeben, darauf geprüft.

Das Filtrat (von 10) wird nach der Entfernung des Chlorbariums durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure und Filtration mit Ammoniak übersättigt und mit oxalsaurem Ammoniak versetzt. Entsteht ein Niederschlag von oxalsaurem Kalzium, so wird er abfiltriert und das Filtrat mit phosphorsaurem Natron auf Magnesium geprüft.

Eine dritte Probe des Filtrats (6) kann man (im Falle man darin Erdalkalien gefunden hat), zur Untersuchung auf Kieselsäure, Phosphorsäure, Oxalsäure, Borsäure und Fluor verwenden. Ein Teilchen der Probe wird eingedampft, auf dem Wasserbad gut getrocknet und mit Salzsäure behandelt. Ein Rückstand deutet auf Kieselsäure. Die Lösung prüft man nach dem Ansäuern mit Salpetersäure mittels molybdänsaurem Ammon auf Phosphorsäure. Ein zweites Teilchen der Probe versetzt man nach dem Konzentrieren durch Abdampfen mit überschüssigem Natriumkarbonat, filtriert, prüft einen Teil des Filtrats nach dem Ansäuern mit Essigsäure mit Gipslösung auf Oxalsäure, einen zweiten nach dem Ansäuern mit Salzsäure mittels Kurkumapapier oder -wolle auf Borsäure. Den Rest des Filtrats (6) kann man auf Fluor prüfen.

IV. Die Behandlung mit kohlensaurem Ammonium.

(Auffindung von Barium, Strontium, Kalzium).

Die zu untersuchende Lösung, bezw. das Filtrat von (1), (1'), (2), (4) oder (4') wird, wenn noch kein Ammonsalz vorhanden ist, mit Salmiak, dann mit Ammonkarbonat und etwas Ammoniak versetzt und schwach erwärmt. Ein entstandener Niederschlag (11) wird abfiltriert, gewaschen, in möglichst wenig verdünnter Salzsäure gelöst, die Lösung auf dem Wasserbad zur Trocknis verdampft und der Rückstand mit ganz wenig Wasser aufgenommen. Man setzt nun zu einem Pröbchen Gipslösung zu. Wenn dadurch kein Niederschlag hervorgerufen wird, so ist Kalzium in der fraglichen Lösung enthalten, die dann in einer weiteren Probe mit oxalsaurem Ammon darauf zu prüfen ist. Ein sofort entstandener Niederschlag zeigt Barium an; natürlich können in diesem Niederschlag auch Strontium und Kalzium zugegen sein. Ein erst nachträglich sich einstellender Niederschlag zeigt Strontium an. Der Rest der Lösung von (11) wird im ersteren Fall zur Trocknis eingedampft und mit starkem Weingeist digeriert. Man zieht die Lösung von dem ungelöst gebliebenen Chlorbarium ab und versetzt sie nach dem Verdünnen mit dem gleichen Volumen Wasser mit ganz wenig Kieselfluorwasserstoffsäure, wodurch die noch enthaltenen Spuren von Chlorbarium gefällt werden. Nach einigem Stehen filtriert man ab und setzt dem Filtrat verdünnte Schwefelsäure zu. Entsteht dadurch ein Niederschlag, so sind Strontium oder Kalzium oder beide zugegen. Zu ihrer Trennung filtriert man den Niederschlag ab, wäscht ihn mit verdünntem Alkohol und erwärmt ihn mit einer Lösung von Ammonsulfat unter wiederholtem Zusatz von etwas verdünntem Ammoniak (damit die Flüssigkeit alkalisch bleibt) einige Zeit hindurch. Ein gebliebener Rückstand ist schwefelsaures Strontium, während die Lösung das Kalzium enthält, das man nach starkem Verdünnen durch Ammoniumoxalat fällt.

Man kann sich auch folgender Trennungsmethode bedienen: Man führt die beiden schwefelsauren Erdalkalien durch Kochen mit einer Lösung von Soda in Karbonate über. Diese löst man in wenig Salpetersäure, verdampft zur Trocknis und zieht den Rückstand mit einem Alkohol-Äthergemisch aus. Dabei geht salpetersaures Kalzium in Lösung, während das Nitrat des Strontiums zurückbleibt.

Wenn ein Pröbchen der Lösung des Niederschlags (11) beim Zusatz der Gipssolution erst nach einiger Zeit gefällt wird, also kein Barium enthält, aber Strontium anzeigt, so kann der Rest der genannten Lösung ohne weiteres nach einer der beiden oben angegebenen Trennungsmethoden auf Kalzium geprüft werden. Man braucht dazu nur die Lösung der beiden Chlormetalle durch

wiederholtes Abdampfen mit Salpetersäure in Nitrate überzuführen, oder durch Kochen mit einer konzentrierten Lösung von Ammonsulfat das Strontium als unlösliches Sulfat abzusondern und das Filtrat auf Kalzium zu prüfen.

V. Die Auffindung des Magnesiums und der Alkalien.

Von der ursprünglichen Lösung, bezw. dem Filtrat von (1), (1'), (2), (4), (4') oder (11) wird eine Probe mit Chlorammon, Ammoniak und Natriumphosphat versetzt und einige Zeit stehen gelassen. Das Auftreten eines Niederschlages wird durch Reiben der Glaswände mit einem Glasstabe begünstigt. Ein entstandener kristallinischer Niederschlag beweist die Anwesenheit von Magnesium.

Die auf Kalium und Natrium zu prüfende Flüssigkeit darf keine andern basischen festen Bestandteile enthalten. Es müssen also die oben genannte Lösung, bezw. die bezeichneten Filtrate, wenn sie Ammonsalze oder Magnesium enthalten, davon befreit werden. Sind nur die ersteren anwesend, so wird eine Probe der Flüssigkeit zur Trocknis eingedampft und schwach geglüht. Ein gebliebener Rückstand wird in Wasser gelöst und auf dem Wasserbad stark eingeengt. Einen Teil der Lösung prüft man mittels Platinchloridlösung auf Kalium, einen zweiten zum Beispiel mit Uranylammoniumazetat auf Natrium. Ist in der auf Kalium und Natrium zu prüfenden Flüssigkeit Magnesium enthalten, so muß es erst entfernt werden. Zu diesem Zweck verdampft man die magnesiumhaltige Lösung zur Trocknis und vertreibt vorhandene Ammonsalze durch Glühen. Der Rückstand wird mit etwas Wasser erwärmt, alkalifreies Barytwasser (aus Barytkristallen hergestellt) zugesetzt, gekocht und abfiltriert. Das Filtrat wird mit Ammonkarbonat und Ammon schwach erwärmt und vom entstandenen Niederschlag abfiltriert. Das Filtrat wird eingedampft, geglüht, ein Rückstand in wenig Wasser gelöst und wie oben auf Kalium und Natrium geprüft.

Zur Prüfung auf Ammon wird die ursprüngliche Lösung oder feste Substanz mit überschüssiger Lauge schwach erwärmt, wobei sich das entweichende Ammoniak durch die Bläuung eines mit Wasser benetzten Lakmuspapierstreifchens oder auch mittels roter Lakmusseide leicht nachweisen läßt.

VI. Die Auffindung der wichtigsten Säuren.

Eine besondere mikrochemische Trennungsmethode für die Anionen ist bisher noch nicht ausgearbeitet worden. Man wird sich daher, sofern die betreffenden mikrochemischen Reaktionen durch die Anwesenheit fremder Stoffe beeinflußt werden, ebenfalls an die üblichen makrochemischen Methoden halten müssen. Einige Säuren, wie die Kohlen-, Arsen- und die Chromsäure, werden bereits auf dem Wege der Kationenuntersuchung gefunden; dabei ergeben sich oft schon Anhaltspunkte für die Abwesenheit bestimmter Säuren, so der Salzsäure bei Gegenwart von Silber, oder der Schwefelsäure bei Anwesenheit von Erdalkalimetallen oder Blei usf. In der eingangs erwähnten Weise (s. S. 12) unternommene Parallelversuche mit der zu untersuchenden Probe unter Zusatz des fraglichen Anions werden hier besonders gute Dienste leisten. — Im folgenden soll der systematische Gang einer Prüfung auf Säuren kurz beschrieben werden. Vorausgesetzt sind eine klare Lösung und Abwesenheit organischer Säuren.

A. In Wasser lösliche Körper.

Damit die vorhandenen Säuren nur an Alkalien gebunden zur Untersuchung vorliegen, ist es zweckmäßig, die Lösung durch Erhitzen mit Natriumkarbonatlösung von den sonstigen Metallen durch Fällung zu befreien. Das so erhaltene Filtrat wird neutralisiert und von einem etwa entstandenen Niederschlag (Kieselsäure, Magnesiahydrat u. a.) abfiltriert. Die Kohlensäure muß durch Kochen gänzlich entfernt werden.

Ein Teilchen der klaren neutralen Lösung wird mit Chlorbarium, oder bei Anwesenheit von Blei, Silber oder Quecksilberoxydul mit Bariumnitrat versetzt. Ein in Salz- oder Salpetersäure unlöslicher Niederschlag deutet auf Schwefelsäure und ist unter dem Mikroskop näher zu prüfen. Entsteht überhaupt kein Niederschlag, so sind Schwefel-, Phosphor-, Chrom-, Kiesel-, Oxal-, Arsensäure und arsenige Säure, sowie größere Mengen von Bor- und Flußsäure abwesend.

Ein zweiter Teil der Probe wird mit Silbernitrat versetzt: Das Nichteintreten eines Niederschlags beweist die Abwesenheit von Chlor, Brom, Jod, Zyan (bei Abwesenheit von Quecksilber), Rhodan, Ferrozyan, Ferrizyan, Schwefelwasserstoff, Phosphor-, Arsensäure, arsenige Säure, Chrom-, Oxal-, Kieselsäure und in nicht zu verdünnten Lösungen auch der Borsäure. Ein weißer Niederschlag kann Chlor-, Brom-, Zyan-, Rhodan- und Ferrozyan-Silber, oxal-, kiesel- oder borsaures Silber sein, ein gelber deutet auf Jodsilber, orthophosphorsaures und arsenigsaures Silber, ein braunroter auf arsensaures Silber und Ferrizyansilber, ein purpurroter auf chromsaures Silber, ein schwarzer Niederschlag auf Schwefelsilber. Die mit Silbernitrat entstandene Niederschlag wird mit etwas Salpetersäure durchgemischt. Löst er sich dabei vollständig auf, so sind Chlor, Brom, Jod, Zyan, Rhodan, Ferro- und Ferrizyan, sowie Schwefelwasserstoff abwesend. Ein Rückstand deutet auf die Anwesenheit der eben genannten Anionen, auf Schwefelwasserstoff oder lösliches Schwefelmetall, wenn er schwarz oder schwärzlich ist.

Man prüft nun ein Teilchen der ursprünglichen oder mittels kohlensaurem Natron von den übrigen Metallen befreiten Lösung nach Zusatz von etwas Salzsäure mit Eisenchlorid. Tritt eine Rotfärbung auf, so ist Rhodan zugegen, während ein blauer Niederschlag auf Ferrozyan schließen läßt. Im letzteren Fall schüttelt man eine neue Probe nach Zusatz von etwas Salzsäure mit Äther und prüft die abgegossene Ätherschicht auf Rhodan. Das Ferrizyan wird ebenfalls in einer frischen Probe mittels frisch bereiteter Eisenoxydulsulfatlösung (Auflösung von etwas Eisendraht in viel verdünnter Schwefelsäure) als blauer Niederschlag nachgewiesen.

Das Zyan läßt sich oft schon durch den Geruch wahrnehmen, der bei Zusatz von wenig verdünnter Schwefelsäure noch stärker wird. Bei Ab-

wesenheit von Ferro- und Ferrizyan weist man Zyan durch die Berlinerblaureaktion nach, indem man zur angesäuerten Lösung Eisenvitriollösung, der man etwas Eisenchloridlösung beigemischt hat, zusetzt, mit Lauge eben alkalisch macht und dann wieder mit Salzsäure ansäuert, wobei der zuerst blaugrüne Niederschlag blau wird, da sich das ihm beigemengte Eisenhydroxyd in der Salzsäure löst. Sind Ferro- und Ferrizyan zugegen, so verflüchtigt man das Zyan als Blausäure durch Destillation der mit doppeltkohlensaurem Natron versetzten Lösung und prüft dann das Destillat in der bekannten Weise. Im kleinen kann diese Operation auf dem Objektträger vorgenommen werden, wobei man die entweichende Blausäure etwa von einem darübergehaltenen, in einer Öse befindlichen Tropfen absorbieren läßt. Eine schwache Färbung wird man natürlich in der koloriskopischen Kapillare beurteilen müssen. Zum Nachweis der Bromide und Jodide versetzt man einen Teil der zu prüfenden Lösung auf dem Objektträger mit etwas chlorsaurem Kalium, Salzsäure und Stärke und legt schnell ein Deckgläschen auf. Bei Anwesenheit von Jod tritt in unmittelbarer Nähe des Chlorats zunächst eine Blaufärbung auf, die bei gleichzeitiger Anwesenheit von Brom bald verblaßt und in eine Braunfärbung übergeht. Ist neben wenig Brom viel Jod vorhanden, so muß letzteres durch Fällung mit Palladiumchlorür entfernt werden.

Zum Nachweis des Chlors neben Brom und Jod erhitzt man den frisch gefällten, durch Dekantieren ausgewaschenen Silberniederschlag mit einem Überschuß einer wäßrigen Lösung von anderthalbfachkohlensaurem Ammon zum Sieden, gießt ab, und wiederholt dies mit einer frischen Ammonlösung. Das Chlorsilber geht dabei in Lösung und kann auf verschiedene Weisen, etwa durch Nachweis des Silbers mittels der Boraxprobe nachgewiesen werden. Das chlorsilberlösende Ammonsalz bereitet man durch Lösen von 1 Teil käuflichem Ammonkarbonat in 9 Teilen Wasser und Hinzufügen von 5 Tropfen wäßrigen Ammoniaks (sp. G. 0,96) auf je 10 ccm der Lösung. Sind neben Chloriden auch jodsaure Salze oder Zyanverbindungen anwesend, so müssen letztere zerstört werden. Zu diesem Zweck glüht man die gesamten Silberverbindungen, schmilzt den Rückstand mit Soda und zieht die gebildeten Alkalihalogene mit heißem Wasser aus.

Chlorsäure kann man an der Gelbfärbung erkennen, die beim Eintragen von konzentrierter Schwefelsäure auf die feste Substanz eintritt. — Auf Salpetersäure kann man die ursprüngliche Lösung mit Nitron prüfen, das mit Nitraten, zum Unterschied von andern schwerlöslichen Nitronverbindungen (mit salpetriger Säure, Chlor- und Überchlorsäure, Jodwasserstoff u. a.) feine Nadelbüschel gibt.

Auf Phosphorsäure prüft man in bekannter Weise mittels Magnesialösung oder mit Ammonmolybdat, das beim Zusammentreffen mit Phosphaten besonders bei gelindem Erwärmen gelbe, tesserale Kristalle oder Körner gibt.

Über den Nachweis von Fluß-, Bor- und Kieselsäure ist schon auf S. 33 die Rede gewesen.

B. In Wasser unlösliche, in Salz-, Salpetersäure oder Königswasser lösliche Körper.

Man mengt eine Probe der Substanz mit 4 Teilen kohlensaurem Natron, setzt bei Anwesenheit von Schwermetallen etwas Salpeter zu und schmilzt im Platintiegelchen oder auf einem Platinblech. Nach dem Erkalten der Schmelze zieht man sie mit Wasser aus und prüft die Lösung nach A. Zum Nachweis der Phosphorsäure bedient man sich einer salpetersauren neuen Probe. Ebenso wird Fluor in einer besonderen Probe nachgewiesen. Wenn das Schmelzen der festen Substanz mit Soda auf einer Porzellanunterlage geschah, kann natürlich nicht auf Kieselsäure geprüft werden. In diesem Falle dampft man eine salz- oder salpetersaure Lösung der ursprünglichen Probe ab, wobei die Kieselsäure in unlöslicher Form abgeschieden wird.

VII. Die Behandlung unlöslicher Substanzen.

Unter unlöslichen Substanzen sind hier folgende Stoffe verstanden:

1. Die Sulfate von Barium, Strontium und Kalzium; das letztere geht schon teilweise in die wäßrige, meistens vollständig in die durch Säuren bewirkte Lösung über.
2. Schwefelsaures Blei und Chlorblei; das erstere kann ebenfalls in die durch Säuren bewirkte Lösung übergehen, das letztere kann nur dann noch vorliegen, wenn der in Säuren unlösliche Niederschlag mit heißem Wasser unvollständig ausgewaschen wurde.
3. Chlorsilber, Brom-, Jod- und Zyansilber. Die drei letzteren Verbindungen sind beim Behandeln mit Königswasser in Chlorsilber verwandelt worden.
4. Kieselsäure und viele Silikate.
5. Natürlich vorkommende oder stark geglühte Tonerde und viele Aluminate.
6. Geglühtes Chromoxyd und Chromeisenstein (Chromoxyd-Eisenoxydul).
7. Geglühtes und natürlich vorkommendes Zinnoxyd (Zinnstein).
8. Fluorkalzium und manche Fluoride.
9. Einige Phosphate und Arseniate.
10. Schwefel.
11. Kohle.

Die unlösliche Substanz wird zunächst auf einen Gehalt an Silber, Blei und Schwefel geprüft. Man erwärmt ein Teilchen der Probe mit etwas Zyankali und Wasser und filtriert. Wenn das Filtrat beim Ansäuern mit Salpetersäure einen weißen Niederschlag gibt, so sind Silberverbindungen zugegen. Ein anderer Teil des Filtrates gibt dann mit Schwefelwasserstoff einen braunschwarzen Niederschlag. Wenn der von der Zyankaliumbehandlung hinterbleibende Rückstand nach dem Auswaschen mit Wasser bei der Berührung mit Schwefelammon schwarz wird, so sind Bleisalze anwesend. Ist der Rückstand an sich schon schwarz, so kocht man ihn mit einer konzentrierten Lösung von Ammonazetat (bereitet durch Versetzen von Ammoniakflüssigkeit mit Essigsäure bis zur schwachsauren Reaktion), filtriert und prüft das Filtrat auf Blei (bei der Untersuchung von bleihaltigen Gläsern nicht anwendbar!). Den Schwefel kann man durch Extraktion mit Schwefelkohlenstoff oder durch einen Sublimationsver-

such erkennen. Über Kohle vgl. S. 26. Zur weiteren Prüfung muß die Probe von Silber- und Bleiverbindungen und auch vom Schwefel befreit werden. Man erhitzt die Substanz mit einer konzentrierten Lösung der früher erwähnten Ammonazetatlösung auf etwa 70°, gießt ab und wiederholt diese Operation. Im Filtrat kann man mit Chlorbarium auf Schwefelsäure, mit verdünnter Schwefelsäure und Schwefelwasserstoff auf Blei und den Rest nach dem Verdünnen mit 20 Teilen Wasser und Zusatz von Salpetersäure auf Chlor prüfen. Die nun bleifreie Substanz wird mit Zyankalium schwach erwärmt und auf diese Art durch wiederholte Behandlung silberfrei gemacht. Die zyankalische Lösung wird verdünnt und mit Salpetersäure angesäuert. Der entstehende Niederschlag wird abfiltriert und auf Silber geprüft. Zur Entfernung des Schwefels wird die blei- und silberfreie Substanz auf einem Porzellantiegeldeckel oder dergl. erhitzt.

Die von Silber, Blei und Schwefel befreite Substanz wird dann mit 2 Teilen Natriumkarbonat und 1 Teil Salpeter zusammengeschmolzen. Die Schmelzung nimmt man in einem Platintiegelchen oder -schälchen vor. Die Schmelze wird mit heißem Wasser behandelt und ein etwa bleibender Rückstand (a) gut ausgewaschen. Teilchen des wäßrigen Auszugs prüft man auf Schwefelsäure, Phosphor- und Arsensäure, Fluor und Chromsäure. Den Rest verdampft man nach dem Ansäuern bis zur Trocknis und behandelt den Rückstand mit Salzsäure und Wasser. Bleibt ein auch in siedendem Wasser unlöslicher Rückstand, so ist Kieselsäure anwesend. In der salzsauren Lösung können Zinnoxyd und Tonerde, die in ätzenden Alkalien löslich sind, vorhanden sein.

Den Rückstand (a) erhitzt man mit Salzsäure und untersucht die Lösung nach dem früher angegebenen Verfahren auf die darin enthaltenen Basen. Ein bei der Behandlung mit Salzsäure erhaltener Rückstand (b) kann ausgeschiedene Kieselsäure, unzersetzt gebliebenes Bariumsulfat, Zinnoxyd oder Chromeisenstein sein. Die Aufschließung des letzteren gelingt leicht, wenn man das feine Pulver mit der gleichen Menge Natriumsuperoxyd zum Schmelzen erhitzt. In der Schmelze ist das Chrom als durch Wasser ausziehbares Alkalichromat enthalten. In der Wasserlösung der Schmelze ist auch ein Teil des Zinnoxyds als zinnsaures Alkali zu suchen, während der wasserunlösliche Rückstand der Schmelze den andern Teil als Zinnchlorid enthält.

Bezüglich der Aufschließung unlöslicher Silikate ist zu bemerken, daß sie durch Schmelzen der sehr fein zerriebenen Substanz mit der vierfachen Menge kohlensauren Natronkalis vorgenommen wird. Zur Untersuchung auf Alkalien zerlegt man die Silikate entweder mit wäßriger Fluorwasserstoffsäure oder durch Schmelzen mit Baryt. Im erstern Fall rührt man die Substanz mit Wasser zu einem dünnen Brei an, setzt Salzsäure und wäßrige Flußsäure hinzu und erhitzt bis zur Lösung des Silikats. Sodann raucht man mit etwas verdünnter Schwefelsäure die Salzsäure, Kieselfluorwasserstoffsäure und Flußsäure ab. Nach dem Erkalten verdünnt man mit Wasser, erhitzt, setzt Chlorbarium und bis zur alkalischen Reaktion Kalkmilch zu, filtriert nach dem Aufkochen, fällt mit kohlensaurem Ammon und Ammon, filtriert wieder und untersucht das Filtrat auf Kalium und Natrium. Die Zerlegung mit Baryt geschieht durch Schmelzen 1 Teiles der fein zerriebenen Substanz mit 4 Teilen kohlensaurem Baryt und 2 Teilen Chlorbarium. Die Schmelze wird mit Wasser aufgeweicht, mit etwas Kalkmilch gekocht, filtriert, nochmals mit kohlensaurem Ammon und Ammon gefällt, abermals filtriert und das Filtrat auf Alkalien geprüft.

Zweiter Teil: Arbeitsmethoden der quantitativen Mikrochemie.

Fünftes Kapitel.

Gewichtsanalyse.

I. Die Gewichtsbestimmung kleiner Stoffmengen.

Mit den besten Analysenwagen läßt sich bei einer Belastung von 1 kg noch 0,1 mg bestimmen, d. h. eine Größe bis auf $^1/_{10\,000\,000}$ ihres Betrages wägen. Bei der Bestimmung geringerer Stoffmengen, von einem Gramm oder noch weniger, sinkt, da die erreichbare Grenze von 0,1 mg bestehen bleibt, die relative Empfindlichkeit mit dem Gewicht, und für die Wägung von etwa 1 mg schweren Körpern sind diese Wagen sehr unempfindliche Instrumente.

Um nun auch geringere Substanzmengen mit größerer Genauigkeit wägen zu können, sind im Laufe der Zeit verschiedene „Mikrowagen" konstruiert worden. Bei der Wage von Warburg und Ihmori sowie der von Steele und Grant spielen die Balken auf Schneiden, Salvionis Instrument ist eine Federwage, die Nernstsche Mikrowage ist eine Zeigerwage. Es sollen im folgenden nur die Wagen von Steele und Grant und die Nernstsche Konstruktion näher beschrieben werden, erstere, weil sie als die vollkommenste der bisher konstruierten Mikrowagen (sie gibt noch 4 Millionstel-Milligramm an) allgemeines Interesse besitzt die Nernstwage, weil sie bei quantitativen mikrochemischen Arbeiten vielfach angewendet wird. Ferner soll die kleine Kuhlmannsche Analysenwage, mit der man ebenfalls noch bis auf ungefähr 0,005 mg genau wägen kann, die also in vielen Fällen eine

eigentliche Mikrowage entbehrlich macht, kurz besprochen werden.

A. Die Mikrowage von Steele und Grant.

Die im Laboratorium von Ramsay angefertigten Mikrowagen von Steele und Grant sind Vakuumwagen, die sich von den bisherigen Apparaten dieses Namens dadurch unterscheiden, daß die genaue Messung des Druckes, der im Innern herrscht und der nicht notwendig sehr klein zu sein braucht, ein wesentliches Moment bei der Gewichtsbestimmung bildet. Der Wagebalken besteht aus dünnen Quarzglasstäbchen (vgl. Abb. 7); er spielt auf einer Schneide; sein Gewicht ist geringer als ein Gramm. An dem einen Balkenende ist eine hohle Quarzkugel aufgehängt, deren Inhalt — eine bekannte Luftmenge — gewissermaßen als Gewichtseinheit dient. Unterhalb dieser Kugel befindet sich das Schälchen, das die Last aufnimmt. Durch Veränderung des Druckes im Gehäuse und damit auch des Auftriebes der Quarzkugel, sowie durch Zulegen von Gewichten kann das Gleichgewicht hergestellt werden. Von diesen Wagen gibt es zwei Typen. Während die eine zur Bestimmung sehr kleiner Gewichtsänderungen (z. B. bei radioaktiven Substanzen) dient und die erstaunliche Empfindlichkeit von 4 Millionstel-Milligramm besitzt, wird die zweite Type zum Wägen von mehr Substanz (jedoch nicht über 0,1 g) benützt; sie gibt noch ein Zehntausendstel-Milligramm an. Die Wagen sind im Handel nicht erhältlich und nur aus dem oben erwähnten Grunde hier kurz beschrieben worden.

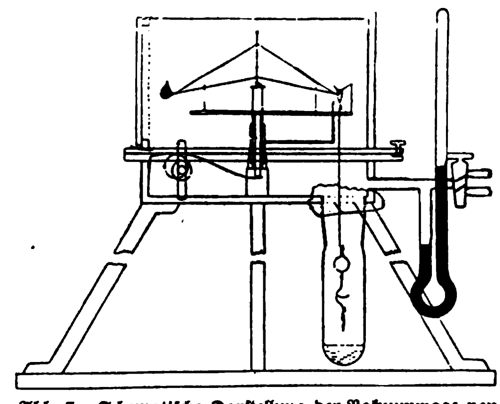


Abb. 7. Schematische Darstellung der Vakuumwage von Steele und Grant.

B. Die Mikrowage von Nernst.

Die in Abb. 8 dargestellte Nernstwage hat in den letzten Jahren mehrfach Verbesserungen erfahren; gegenwärtig besitzt sie folgende Einrichtung: Der Wagebalken A B, der mit dem Zeiger Z bei A verschmolzen ist und an dieser Stelle eine Glaskugel von 0,3—0,4 g als Gegengewicht trägt, ist in der Mitte des zwischen QQ im gespannten Zustande mittels Schellack angeklebten Quarzfadens gleichfalls mit Schellack aufgeklebt. Am Ende B ist ein feiner Wollastondraht in geeigneter Weise eingeschmolzen. An den Platindraht ist ein Platinhäkchen angeklebt (etwa durch gegenseitiges Berühren beider in einer kleinen Flamme), auf das die Wäge- und Filterschälchen gehängt werden. Der Zeiger spielt auf einer Glasskala, die 200 Teilstriche umfaßt. Eine spiegelnde Skala gestattet ein angenehmeres Ablesen als eine durchsichtige; man trachtet dabei durch eine passende Stellung der Lichtquelle und durch entsprechende Drehung des Kugelgelenkes, mit dem das Ablesefernrohr verbunden ist, die Skalenstriche hell auf dunklem, oder falls das Fernrohr eine Mikrometerteilung besitzt, auf halbdunklem Grunde zu erhalten. Der parallaktische Fehler kann durch richtige Benützung des Kugelgelenks ohne weiteres ausgeschaltet werden. Als Ablesefernrohr kann entweder ein ganz einfaches Instrument mit 5- bis 10facher Vergrößerung oder aber ein eigens konstruiertes, mit Mikrometer versehenes Ablesemikroskop dienen. Bedient man sich des einfachen Apparates, so tut man gut, das Objektiv stark abzublenden, wodurch man bei geeigneter Einstellung die Skalenstriche, Zeiger und auch dessen Spiegelbild leidlich scharf erhält. Zeiger und Spiegelbild werden durch entsprechende Drehung des Fernrohrs vor der Ablesung zur Deckung gebracht. Beim Arbeiten mit dem Zeißschen Ablesemikroskop, das sich sehr gut bewährt hat, kann man es durch Abblendung nicht dahin bringen, Zeiger und Spiegelbild gleich gut scharf zu erhalten; man begnügt sich infolgedessen damit, den scharf eingestellten Zeiger durch Verstellung des Fernrohres in die Mitte seines unscharfen, etwas weniger hellen Spiegelbildes zu bringen. Die Ablesungen werden stets bei ruhendem Zeiger vorgenommen, was selbstverständlich eine möglichst erschütterungsfreie Aufstellung der Wage bedingt. Von der Empfindlichkeit einer Mikrowage soll weiter unten (S. 42) die Rede sein. Es mag hier nur erwähnt werden, daß sich für gewichtsanalytische Bestimmungen Wagen von mittlerer Empfindlichkeit eignen, d. s. solche, bei denen etwa 5 mg auf die ganze Skala gehen. Bedenkt man, daß die Zehntel- und bei Anwendung des Okularmikrometers, das in die Zeißschen Fern-

rohre eingebaut ist, auch die Zwanzigstel-Teilstriche der 200 teiligen Skala noch gut geschätzt werden können, so ergibt sich, daß diese Wage bei einer Belastung von 5 mg noch den 2000-sten bezw. 4000 sten Teil dieses Betrages, also 0,0025 bezw. 0,0013 mg angeben. Der maximale Wägefehler beträgt in diesem Falle rund 0,05 bezw. 0,025%; bei der Wägung geringerer Substanzmengen wächst dieser Fehler natürlich; bei nur 1 mg Belastung ist er z. B. 5 mal so groß. Wenn daher so geringe Substanzmengen genauer bestimmt werden sollen, so wird man die Wage etwa 3—5 mal empfindlicher konstruieren müssen, was allerdings wieder den Wägungsbereich um ein Drittel bis ein Fünftel herabsetzt. Bei chemischen Arbeiten, die nur aus einfachen Manipulationen, wie Rückstandsbestimmungen u. dgl., bestehen, kann man leicht mit sehr empfindlichen Wagen gute Resultate erhalten, während bei Arbeiten, die mit Fällungen, Waschungen, Trennungen verbunden sind, einer allzugroßen Empfindlichkeit bald Einhalt geboten wird. Da man oft in die Lage kommt, die Mikrowage selbst instand setzen zu müssen, so mögen im Nachfolgenden die dabei nötigen Handgriffe und Vorsichtsmaßregeln erläutert werden.

C. Die Zusammensetzung der Nernstschen Mikrowage.

Die einzelnen Stadien bei der Instandsetzung der Wage sind das Ankleben des Quarzfadens, seine Verbindung mit dem Wagebalken, die Dichtung des Waggehäuses, die Feststellung der Beziehungen zwischen dem Zeigerausschlag und den aufgelegten Belastungen und die Empfindlichkeitsbestimmungen der Wage.

Die Quarzfäden bezieht man in größerer Anzahl in Schachteln oder Kistchen, worin sie auf zwei Leisten mittels eines Harzes nebeneinander aufgeklebt sind. Da sie in gespanntem Zustand an dem Waggestelle befestigt werden müssen, so ist es notwendig, sie zunächst an die beiden Enden eines gebogenen federnden Drahtes festzukleben. Dies geschieht am einfachsten dadurch, daß man an die beiden Drahtenden kleine Klümpchen Schellack oder Harz aus der Quarzfadenschachtel anschmilzt, sodann die Enden des gebogenen Drahtes auf etwa 7 cm zusammendrückt und den vorsichtig losgelösten Faden mittels eines der Enden, dessen angeklebtes Harzkügelchen man durch schwaches Erwärmen halb flüssig gemacht hat, aufnimmt. Durch eine entsprechende Drehung legt man das andere Ende des Quarzfadens an das zweite, flüssig ge-

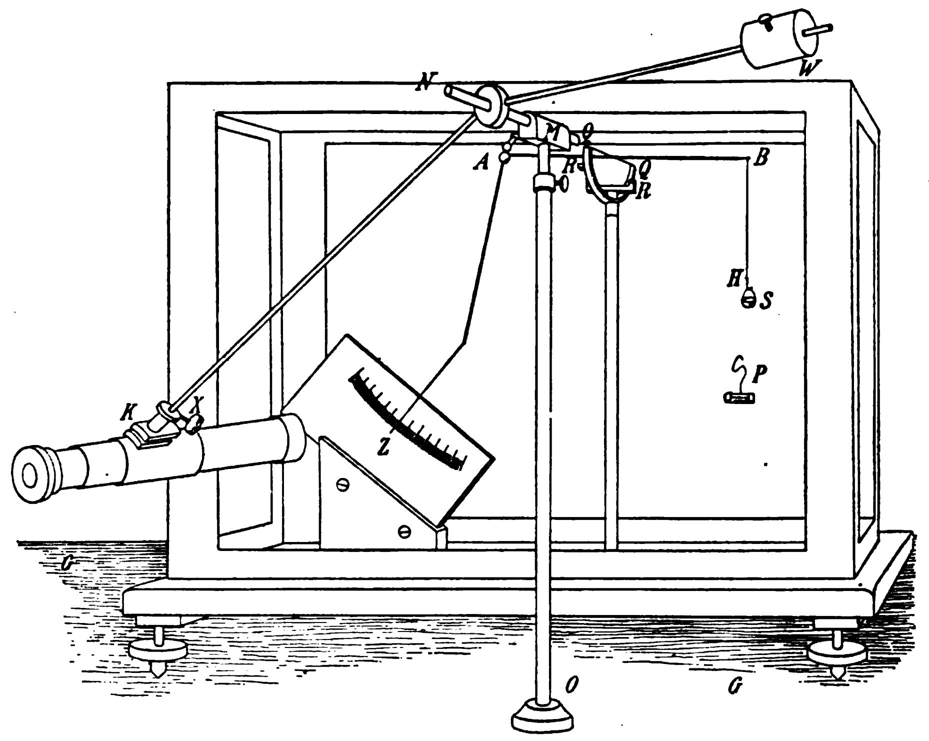


Abb. 8. Schematische Darstellung der Nernstschen Mikrowage.

machte Schellack- oder Harzknöpfchen so an, daß der vollkommen gestreckte Quarzfaden durch die beiden flüssigen Harztropfen hindurchgeht. Nach einer kleinen Weile ist das Harz soweit erhärtet, daß man den gespannten Draht nunmehr (Abb. 9) loslassen kann. Ist der Zug des Drahtes nicht sehr stark, so wird der Quarzfaden ihn meist aushalten. Es empfiehlt sich, auf schwarzer Unterlage zu arbeiten, da man sonst den überaus dünnen Quarzfaden nicht

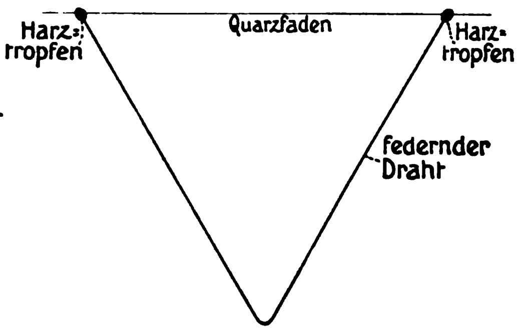


Abb. 9. Das Spannen des Quarzfadens.

leicht sieht. An den beiden Zinken des Waggestelles, zwischen denen der Quarzfaden ausgespannt werden soll, wird je ein Klümpchen von braunem Schellack angeschmolzen. Es ist nötig, die Zinken mittels eines Flämmchens ziemlich warm zu halten, da der aufgeschmolzene Schellack sonst gern abspringt, wenn er überhaupt hält. Auf jeden Fall soll man sich vor dem Weiterarbeiten von dem Festhaften der Schellacktropfen überzeugen. Sodann wird mittels einer Messerspitze beiderseits in den Schellack ein seichter Einschnitt gemacht, der vorbereitete Quarzfaden sehr vorsichtig darauf gelegt und der Draht möglichst ohne Erschütterung an die Arretierungssäule angelehnt. Auf die beiden Stellen, an denen der Faden in den schmalen Schellackrinnen ruht, wird je ein kleines Blättchen von braunem Schellack aufgelegt und durch vorsichtiges Annähern oder auch kurzes Berühren mit einem heißen Glasstab zum Schmelzen gebracht. Nach dem Hartwerden des Lacks schneidet man den zwischen Draht und Zink befindlichen Quarzfaden an einer Stelle durch, worauf der federnde Draht von selbst abspringt.

Den Angaben über die Befestigungsweise des Wagebalkens soll noch einiges über den Balken selbst vorausgeschickt werden. Er besteht aus einem dünnen Glas- oder Quarzröhrchen von etwa 10 cm Länge. An dem einen Ende ist, wie schon bemerkt, an Balken und Zeiger eine Glaskugel, die als Gegengewicht dient, angeschmolzen. Der Zeiger schließt mit dem Balken einen Winkel von etwa 105° ein; er ist gegen das Ende zu etwas nach außen gebogen, und zwar so, daß die Verlängerung dieses abgebogenen Zeigerteiles genau durch den Punkt des Balkens geht, an dem die Befestigung am Quarzfaden geschehen soll (vgl. Abb. 10). Dieser Punkt bestimmt mit der Lage des Schwerpunktes die Empfindlichkeit der Wage. Je näher er der angeschmolzenen Gegengewichtskugel liegt, eine je höhere Lage diese und somit der Schwerpunkt hat, desto empfindlicher ist die Wage. In die Kugel wird zweckmäßig ein 3—4 cm langer mittelstarker Platindraht eingeschmolzen (oder angeklebt), durch dessen Auf- oder Abwärtsbiegung man die Schwerpunktslage leicht verändern kann. Man wählt den Einschmelzpunkt etwa am zweiten Fünftel des Balkens von der Glaskugel aus gerechnet. Am andern Balkenende wird ein Wollastondraht angeschmolzen oder mittels einer Spur Schellacks angeklebt. Ein Wollastondraht ist ein versilberter, überaus dünner Platindraht. Er wird zunächst mit einem Platinhäkchen, das zum Aufhängen der Wägeschälchen dienen soll, gut verknüpft und sodann in Salpetersäure eingelegt, die das Silber sofort löst. Man ergreift darauf den haarfeinen Platindraht nahe seinem freien Ende mit einer Pinzette und hält ihn an das erhitzte Balkenende und berührt ganz kurz mit einer Mikroflamme, wodurch eine dauernde Verbindung erreicht wird. — Der fertige Wagebalken wird, nachdem wegen des Gleichgewichtes

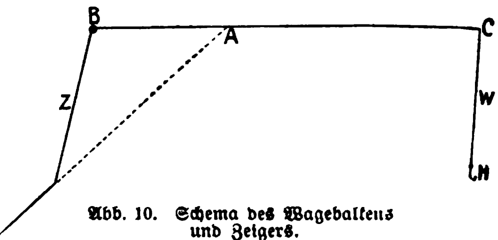


Abb. 10. Schema des Wagebalkens und Zeigers.

noch ein Wägeschälchen oder ein Platindraht an das vorhin erwähnte Häkchen angehängt wurde, vorsichtig auf die Mitte des Quarzfadens gelegt und genau senkrecht zu diesem gerichtet. In dieser Stellung muß der Balken auf dem Quarzfaden und auf den beiden Arretierungsbacken aufliegen. Die letzteren werden durch Aufkleben von Karton- oder sehr glatten Korkscheibchen entsprechend hoch gemacht. Der durch die Stellung des untern Zeigerteiles genau ermittelte, etwa mit einem Federstrich bezeichnete Punkt am Balken soll möglichst genau über den Quarzfaden zu liegen kommen. An diese Stelle des aufgelegten Balkens legt man mittels einer

Pinzette ein Blättchen Schellack auf, das man durch Annähern eines glühenden Glasstabes zum Schmelzen bringt, worauf nach dem Erstarren Balken und Quarzfaden fest verbunden sind.

Die verschiebbare Skala wird so gestellt, daß der Zeiger bei horizontal aufruhender Lage des Balkens genau durch den Mittelstrich der Skala, also durch den Teilstrich 100 geht. Dadurch werden für Zeigerausschlag und Belastung die günstigsten Beziehungen geschaffen, d. h. der Proportionalität beider am nächsten gerückt. Die Skalenstriche sollen möglichst parallel zum Zeiger verlaufen, was durch entsprechende Skalenverschiebungen leicht erreicht werden kann. Das Ablesefernrohr ist zunächst um eine Achse drehbar, die in der Verlängerung des Quarzfadens liegt. Durch kleine Verschiebungen dieser Achse, divergierend oder konvergierend zum Quarzfaden, kann man es leicht erreichen, daß die Skalenstriche beim Verfolgen durch das Fernrohr stets an der gleichen Stelle des Gesichtsfeldes vorübergehen; das gleiche gilt für ein etwa vorhandenes Okularmikrometer bezüglich der Skala. Um die Wage zur Gewichtsbestimmung hygroskopischer Substanzen brauchbar zu machen, verfährt man in folgender Weise: Man hebt das Wagegehäuse nach Entfernung der untern vier Schrauben ab und verkittet alle Stellen, durch die Feuchtigkeit eindringen könnte, mit Glaserkitt oder einer ähnlichen Kittmasse. Auch die am Gehäuse angebrachte Tür wird sorgfältig verkittet. An ihrer Stelle befindet sich seitlich in der Höhe des Aufhängehäkchens ein kreisförmiges Loch, das ungefähr $2^1/_2$ cm. Durchmesser hat und durch Vorschieben einer gut aufgeschliffenen, mit Vaselin eingefetteten Scheibe, die einen angeklebten Kork als Handhabe besitzt, geöffnet und geschlossen werden kann. In das Innere der Wage kommt ein möglichst großes parallelepipedisches Gefäß (etwa aus Glas, Zink oder Aluminium), das mit einem Trockenmittel (dazu eignet sich besonders gebrannter Kalk in Stücken) gefüllt wird; ferner ist es vorteilhaft, in der Wage noch ein Schälchen mit Glyzerin unterzubringen, das als Staubfänger wirkt. Endlich werden die untern Ränder des Waggehäuses mit dickem Wollfett bestrichen; dann wird das Gehäuse an seine frühere Stelle gesetzt. Es wird natürlich nicht mehr angeschraubt, sondern einfach auf die Schrauben gelegt, nachdem diese in den Wageboden mittels Siegellack gut eingekittet und die Schraubenlöcher an den vier Ecken des Gehäuses entsprechend erweitert worden sind.

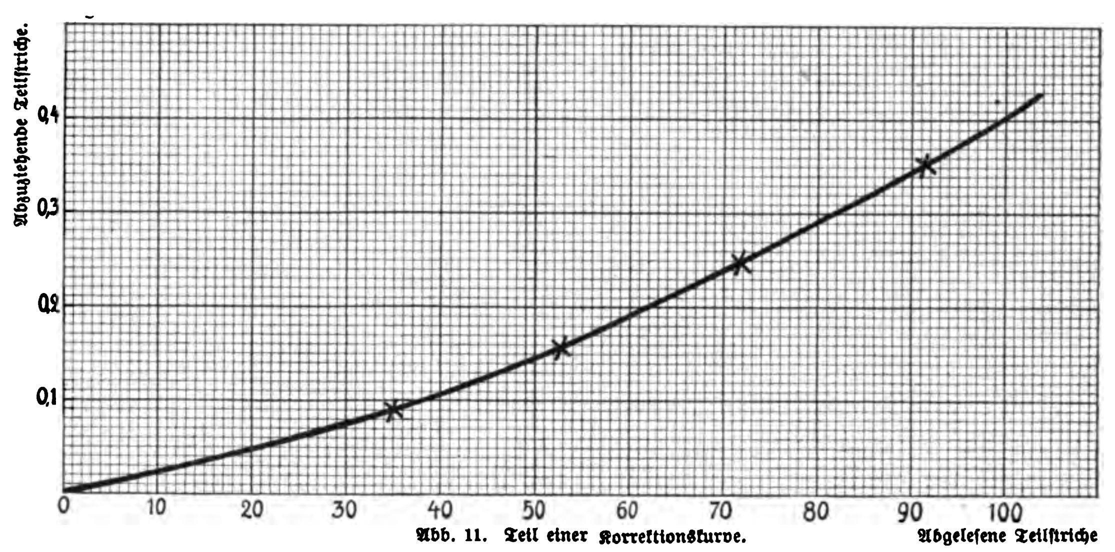


Abb. 11. Teil einer Korrektionskurve.

Nach Beendigung dieser Arbeiten kann man daran gehen, die Beziehungen zwischen dem Zeigerausschlag und den aufgelegten Belastungen, sowie die Empfindlichkeit der Wage festzustellen. Zunächst wird ermittelt, innerhalb welcher Grenzen die Ausschläge den Gewichten als fast proportional zu betrachten sind. Man nimmt zwei sehr dünne Platin- oder Silberdrahtstückchen von etwa 3 mm Länge, die so gebogen sind, daß sie mit einer Pinzette leicht gefaßt werden können, und wiegt sie, nachdem man das Wägeschälchen genau auf den Nullpunkt der Skala eingestellt hat, zuerst einzeln, dann zusammen. Das Gewicht der zu-

sammen gewogenen Drähtchen ist, wenn die Ausschläge vollkommen proportional sind, gleich der Summe der Gewichte der einzelnen Drähte. In der Regel wird es jedoch etwas größer sein als diese Summe. Wenn der Unterschied nicht über ein Zehntel-Skalenstrich beträgt, so ist die Größe der Drähte für die weiteren Bestimmungen geeignet. Bei schwereren Drähten würde der Ausschlag dagegen von vornherein einer Korrektur bedürfen. Man richtet eine größere Anzahl (10 bis 20) solcher annähernd gleich schwerer Drähtchen her, wiegt sie zunächst einzeln, dann zu zweien, zu dreien usw., schließlich alle zusammen und vergleicht dann die Summen der zusammen gewogenen Drähte mit der aus dem Gewichte der einzelnen Drähte gebildeten Summe. Die sich ergebenden Differenzen trägt man auf Millimeterpapier als Ordinaten auf, während die betreffenden Skalenausschläge die zugehörigen Abszissen sind. Zur Erläuterung diene folgendes Beispiel, das der Einfachheit halber mit nur fünf Drähten mit einem Gesamtgewicht von 90,80 Teilstrichen arbeitet.

Der 1. Draht wiegt	15,70 Skalenstriche					
„ 2. „ „	17,90 „					
„ 3. „ „	18,20 „					
„ 4. „ „	19,45 „					
„ 5. „ „	19,20 „					
Der 1. + 2. Draht wiegen	33,70	Skalenstriche, statt	33,60,	also um	0,10	zuviel.
„ 1. + 2. + 3. Draht wiegen	51,95	„ „	51,80	„ „	0,15	„
„ 1. + 2. + 3. + 4. Draht wiegen	71,50	„ „	71,25	„ „	0,25	„
Der 1. + 2. + 3. + 4. + 5. Draht wiegen	90,80	„ „	90,45,	„ „	0,35	„

Die betreffende Korrektionskurve würde ungefähr den in Abb. 11 dargestellten Verlauf haben. Man kann die Kurve natürlich auch so konstruieren, daß die Abszissen die abgelesenen Teilstriche, die Ordinaten aber das zugehörige Gewicht in Milligramm vorstellen. Die Korrektionskurve kann von einem bestimmten Punkt auch wieder fallen oder negativ werden; die betreffenden Ordinaten sind im letzteren Fall als Korrekturen zu der abgelesenen Anzahl von Teilstrichen hinzuzuzählen.

Um sich von der Richtigkeit der konstruierten Korrektionskurve zu überzeugen, werden zwei größere Drähte einzeln, dann zusammen gewogen und die abgelesenen drei Zeigerausschläge nach der Kurve korrigiert. Wenn die Kurve richtig ist, so darf die Summe der korrigierten Ausschläge der einzeln gewogenen Drähte von dem korrigierten Ausschlag der zusammen gewogenen Drähte nicht über den Betrag des maximalen Ablesefehlers, d. i. ein Zehntel-Teilstrich, abweichen.

Zum Beispiel:

	Skalenteile		
Der 1. Draht wiegt	142,55,	korrigiert	142,15
„ 2. „ „	49,55,	„	49,39
„ 1. + 2. Draht wiegen	191,15,	„	191,53
Summa der einzelnen gewog. Drähte		„	191,54
		Differenz	0,01

Das korrigierte Gesamtgewicht der beiden Drähte (191,53) weicht somit von der Summe der korrigierten Einzelgewichte (191,54) nur um 0,01 Teilstrich ab.

Um die Empfindlichkeit der Wage festzustellen, wiegt man alle Drähte zusammen auf einer feinen Kuhlmannschen Wage (vgl. den nächsten Abschnitt). Das ermittelte Gewicht teilt man durch die Anzahl der korrigierten Skalenstriche, die für die Summe aller Drähte gefunden wurde, und erhält so den Wert eines Skalenstrichs, z. B. in Milligramm ausgedrückt.

D. Die Analysenwage von Kuhlmann.

Bei Arbeiten mit größeren Substanzmengen, etwa 4 mg und darüber, kann man auch mit einer sehr feinen Analysenwage noch gute Resultate erzielen. Man hat dabei den nicht zu unterschätzenden Vorteil eines ungleich größeren Wägungsbereiches. Brauchbare Wagen dieser Art (Abb. 12) werden von H. F. Kuhlmann in Hamburg erzeugt. Sie unterscheiden sich von den gewöhnlichen Instrumenten dieser Art durch ihre feinere Bauart. Sie gestatten bei einer Maximalbelastung von 20 g noch 0,1 mg abzulesen und aus den Schwingungen lassen sich wenigstens noch halbe Hundertstel-Milligramm sicher feststellen, so daß also die Wage bei ihrer Höchstbelastung noch ein viermilliontel davon angibt. Vergleicht man damit die mittels einer Nernstwage von mittlerer Empfindlichkeit erzielten Resultate (s. S. 41), so findet man, daß diese bei einer Genauigkeit von nicht viel weniger als 0,003 mg zum möglichen Wägungsbereich von ungefähr 5 mg kein so günstiges Verhältnis besitzt. Was den prozentualen Ablesefehler betrifft, so steht die Sache folgendermaßen: Nehmen wir an, wir hätten eine Sub-

stanz von ungefähr 4 mg abzuwägen. Bei der Nernstwage von mittlerer Empfindlichkeit, die eine derartige Gewichtsmenge noch bestimmen läßt, kann der Wägefehler im Maximum 0,002 bis 0,003 mg, d. i. im Mittel 0,06 %, betragen. Bei einer Kuhlmannschen Wage, die auf $^1/_{200}$ mg genau ist, beträgt der prozentuelle Fehler bei der Abwägung derselben Substanzmenge 0,13%. Er wird jedoch bei einiger Aufmerksamkeit und Übung im Schätzen von halben Skalenstrichen kaum halb so groß sein, so daß man ihn bei Analysen, deren Genauigkeit auf etwa 0,5% genügt, vernachlässigen kann. Übrigens wäre es, da die Maximalbelastung der Kuhlmannschen Wage weit über das bei mikrochemischen Arbeiten vorkommende Maß hinausgeht, vielleicht denkbar, die Empfindlichkeit der Wage durch Herabsetzung der Höchstbelastung und dadurch ermöglichte zartere Bauart zu vergrößern; damit wäre ein ziemlich weitgehender Ersatz für die Nernstsche Wage gefunden.

Das Wägen auf der Kuhlmannschen kleinen Analysenwage soll — der Vollständigkeit halber — an einem Beispiel erläutert werden: Als Aufgabe stellen wir uns die Wägung eines Filterschälchens. Dazu wird zunächst der Ruhepunkt der unbelasteten Wage bestimmt. Zu diesem Behufe läßt man die Wage schwingen und notiert sich für drei Hin- und zwei Rückschwingungen die Stellung des Zeigers an der Skala beim Umkehrpunkt. Der Nullpunkt der Hohlspiegelskala liegt an deren linkem Ende.

Umkehrpunkt bei der Schwingung

	nach rechts,	nach links
	14,0	—
	14,0	7
	13,5	8
Summa	41,5	15
Mittel	13,8	7,5

Da die Schwingungen gleichsinnig vom Nullpunkt der Skala erfolgen, müssen sie zur Bestimmung des Mittelpunktes addiert und durch 2 geteilt werden. Diese Rechnung ergibt 13,8 + 7,5 = 21,3 und als Hälfte davon 10,7. Das ist die Nullstellung der Wage. Sie wird wenigstens zweimal auf die angegebene Art bestimmt und aus den erhaltenen Werten das Mittel genommen.

Hierauf wird der Wert eines Skalenstriches in Milligramm bestimmt. Zu diesem Zwecke wird der Reiter, der sich auf dem hundertzähnigen Wagebalken ganz links befindet, um einen Zahn vorgerückt. 1 Zahn bedeutet 0,1 mg. Die Bestimmung des Ruhepunktes gibt wie oben

	nach rechts	nach links
	—	3,5
	9	4
	9	4,5
Summa	18	12,0
Mittel	9	4,0

Der Ruhepunkt ist also $\frac{9+4}{2} = 6,5$.



Abb. 12. Kuhlmannsche Analysenwage.

Da die Nullstellung 10,7 war und der jetzige Ruhepunkt 6,5 ist, so hat die Reiterverschiebung um einen Zahn eine Ruhepunktsänderung von 4,4 Teilstrichen zur Folge gehabt. 1 Teilstrich hat demnach einen Wert von $\frac{0,1}{4,2}$ 0,0238 mg.

Die Bestimmungen des Nullpunktes der Wage und des Wertes eines Skalenstrichs brauchen nicht jeder Wägung vorauszugehen; sie müssen nur von Zeit zu Zeit kontrolliert werden.

Um nun das Gewicht des Filterschälchens festzustellen, werden die nötigen Gewichte aufgelegt; zugleich wird der Reiter entsprechend verschoben. Es wurden 4 Zentigramm aufgelegt und der Reiter steht am 55. Zahn. Das Gewicht, ohne Berücksichtigung der Skalenteile ist also 0,0455 g.

Die Bestimmung des Ruhepunktes gibt

	Skalenstriche nach links,	nach rechts
	—	16
	9	15
	9	15
	18	46
Mittel	9	15,3

Der Ruhepunkt ist demnach $\frac{9 + 15,3}{2} = 12,15$

Da die Nullstellung der Wage 10,7 ist, so ist zu dem obigen Gewicht von 0,0455 g der Wert von

12,15 — 10,7 = 1,45 Teilstrichen (= 1,45 . 0,0238 = 0,034 mg) hinzuzuzählen. Das Schälchen wiegt somit $0{,}04553_1$ g.

Um auf der vorstehend beschriebenen Analysenwage auch hygroskopische Substanzen wägen zu können, bedient man sich eines möglichst kleinen Wägegläschens mit fein eingeschliffenem Deckel (vgl. Abb. 13). Das zu wägende Schälchen mit der Substanz befindet sich am Boden des Wägegläschens.

Auf diese Art ist es natürlich auch leicht möglich, Flüssigkeiten abzuwägen, ohne wegen der stattfindenden ganz geringen Verdunstung während der Wägung nennenswerte Verluste befürchten zu müssen. Zu diesem Behufe wird in das im Wägegläschen mit dem Filterschälchen gewogene Fällungsschälchen mittels einer Pipette die erforderliche Menge der zu untersuchenden Lösung einfließen gelassen, der Deckel rasch aufgelegt und das ganze wieder gewogen. Um Erwärmungen des Wägegläschens beim Einwägen der Substanz hintanzuhalten, faßt man dasselbe wie auch den Deckel stets nur mit einer mit Holz- oder Korkbacken versehenen Zange oder dergleichen an.

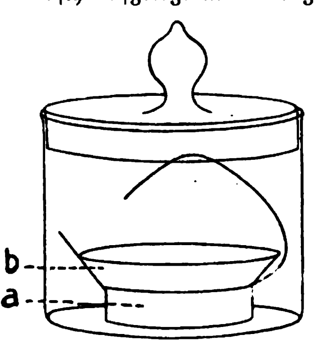


Abb. 13. Wägegläschen für hygroskopische Niederschläge und für kleine Flüssigkeitsmengen. a ist das Filterschälchen mit dem aufgelegten und austarierten Fällungsschälchen b.

An Stelle des eben beschriebenen Wägegläschens benützt der Verfasser jetzt mit Vorteil eine kleine dünnwandige Glasglocke, die auf ein rundes Glasscheibchen sehr fein aufgeschliffen ist. Die Glocke stellt man sich etwa so her, daß man eine Eprouvette nahe am Boden absprengt, den Rand des so erhaltenen Schälchens durch Hineinhalten in eine Flamme etwas dicker werden läßt und dann sorgfältig eben schleift. Zum Anfassen dient ein angeschmolzener stärkerer Glasfaden. Glocke und Scheibchen, die etwa 5 Gramm schwer sind, werden mitsamt den Schälchen, in welchen Niederschläge, beziehungsweise Flüssigkeiten abgewogen werden sollen, vorher auf der Kuhlmannschen Wage genau austariert.

II. Das Lösen und Fällen kleiner Substanzmengen.

Das Lösen und Fällen geringer Stoffmengen kann in kleinen Glas- oder Quarzschälchen, Platintiegelchen (bei Aufschließungen), Fällungsröhrchen oder aber in Platinschälchen, die vorher auf der Wage austariert wurden, vorgenommen werden.

Einfache Glas- oder Quarzschälchen von einigen Kubikzentimeter Inhalt können verwendet werden, wenn es sich um die Fällung grobflockiger Niederschläge handelt. Die Schälchen erhalten, um ein normales Abtropfenlassen der Flüssigkeit zu ermöglichen, einen nach unten zu steil verlaufenden Ausguß. In kleinen Platinschälchen oder -Tiegelchen können schwer lösliche Substanzen aufgeschlossen werden. Zu diesem Zweck wird das mit der abgewogenen Substanz und dem Aufschließungsmittel beschickte, bedeckte Tiegelchen, das eventuell vorher auf der Wage austariert wurde, mittels eines ringförmig gebogenen, ziemlich dicken Platindrahtes in die Flamme eines rauschenden Bunsenbrenners gehalten, bis die Masse ruhig fließt. Nach dem Erkaltenlassen wird vorsichtig mit verdünnter Salzsäure behandelt, wobei man einen Verlust durch Verspritzen durch die aufbrausende Kohlensäure am einfachsten auf folgende Weise verhindern kann: Knapp über dem Platintiegelrand wird ein unten zugeschmolzenes, etwas ausgebauchtes, in der Mitte mit einer feinen Öffnung versehenes Glasröhrchen mittels eines kleinen Statives eingespannt. Läßt man nun vorsichtig einige Tropfen verdünnter Salzsäure in dieses Röhrchen fallen, so treten sie bei der kleinen Öffnung unten aus und tropfen ins Tiegelchen. Die Kohlensäure entweicht darauf unter Aufbrausen und die emporgeschleuderten Flüssigkeitsteilchen werden von dem über dem Tiegel befindlichen Röhrchen aufgefangen. Um die verspritzte Flüssigkeit möglichst vollständig wieder in das Tiegelchen zu bringen, wird ein Tropfen Wasser ins Röhrchen gebracht, der unten austritt, aber wegen der großen Haftfläche noch nicht abtropfen kann. Durch behutsames Herumdrehen wird er mit den zahlreichen, von den Spritzern herrührenden winzigen Tröpfchen vereinigt und nach neuerlichem Hinzufügen eines Tropfens abtropfen gelassen; man wiederholt dies einigemal, bis man annehmen kann, alle hinaufgespritzte Flüssigkeit ins Tiegelchen gebracht zu haben. Wurde die Aufschließung durch Glühen mit Kalziumkarbonat vorgenommen, so wird dieses durch heftiges Glühen in der Bunsenflamme vollständig in Oxyd umgewandelt und die Masse dann erst mit Salzsäure behandelt. Man wird im allgemeinen weniger Verluste zu befürchten haben, wenn man eine größere gewogene Portion, wenn sie zur Verfügung steht, in der üblichen Weise

aufschließt und die Lösung quantitativ in ein austariertes Wägefläschchen bringt und von der gewogenen Gesamtflüssigkeit die für eine mikrochemische Bestimmung nötige Menge in der umstehend beschriebenen Weise einwägt.

Da es mittels der früher erwähnten, mit einem Schnabel versehenen Schälchen schwer gelingt, kristallinische, kriechende Niederschläge vollständig herauszubringen, und weil auch das Lösen vieler Substanzen manchmal Schwierigkeiten bereitet (Aufbrausen usw.), kann man sich der in Abb. 14 dargestellten, aus Glas oder Quarz angefertigten Röhrchen bedienen. A ist ein Glas- oder Quarzröhrchen von etwa 1 cm Weite und 3—4 cm Höhe, das am untern Teil auf eine Länge von 1—$1^1/_2$ cm und einen inneren Durchmesser von etwa 1 mm ausgezogen ist. Dieses, am besten etwas schräg abgeschliffene Ende wird mittels eines dünnen, nahtlosen Gummischlauches, der an einem Ende mit einem Glaspfropfen verstopft ist, luftdicht abgeschlossen. Das in ein Stativ eingespannte Röhrchen wird schräg gestellt und die Substanz in den schalenartig ausgebauchten Teil eingeführt. Um sie zu lösen, werden mittels einer Hakenpipette einige Tropfen des Lösungsmittels eingeführt. Die Auflösung kann durch vorsichtiges Erwärmen beschleunigt werden. Durch geeignete Mittel, Darunterstellen einer Mikroflamme, kann die Lösung eingeengt oder bis zur Trockne eingedampft werden. Sollen Lösungen eingewogen werden, so bringt man in das senkrecht stehende, unten verschlossene Röhrchen vorher einen Tropfen reinen Wassers.

Die klare Lösung wird nun tropfenweise mit dem Fällungsreagens versetzt. Darauf wird das „Fällungsröhrchen" in die Hand genommen und eine Zeitlang zwischen den Fingern gedreht, damit sich der Niederschlag nicht allzusehr an die Glaswand anlegt. Dann verschließt man die Mündung des Röhrchens mit einem Kork, in dessen Bohrung ein Kugelröhrchen eingesetzt ist. Die Kugel wurde vorher über einer Gasflamme erwärmt. Dies bewirkt, daß nach behutsamem Entfernen des untern Kautschukverschlusses Luftblasen in das Innere des Fällungsröhrchens dringen, wodurch die Flüssigkeit gut durchgemischt wird (B). Man verschließt nun wieder unten und läßt den Niederschlag sich absetzen (C). Will man filtrieren, so entfernt man zunächst das Kautschukröhrchen langsam. Zeigt sich dabei ein Überdruck im Innern, so nimmt man vorher die Kugelröhre ab, erwärmt sie mäßig und verschließt wieder. Jetzt kann man das Kautschukröhrchen entfernen, ohne ein Austreten von Flüssigkeit befürchten zu müssen. Das Röhrchen wird etwa $^1/_2$ cm über die Randfläche des Filterschälchens gebracht. Durch Berührung der Kugel mit einem heißen Glasstabe oder einer kleinen Flamme kann man den Inhalt dann leicht tropfenweise ins Filterschälchen fallen lassen (D). Die Art der Aufstellung des Fällungsröhrchens ist aus der Abb. 15 zu ersehen.

Ist der letzte Tropfen der Lösung abgefallen, so nimmt man den Kork mit der Kugelröhre ab, läßt einen Tropfen Waschwassers ins Fällungsröhrchen fallen und reibt die Glas-

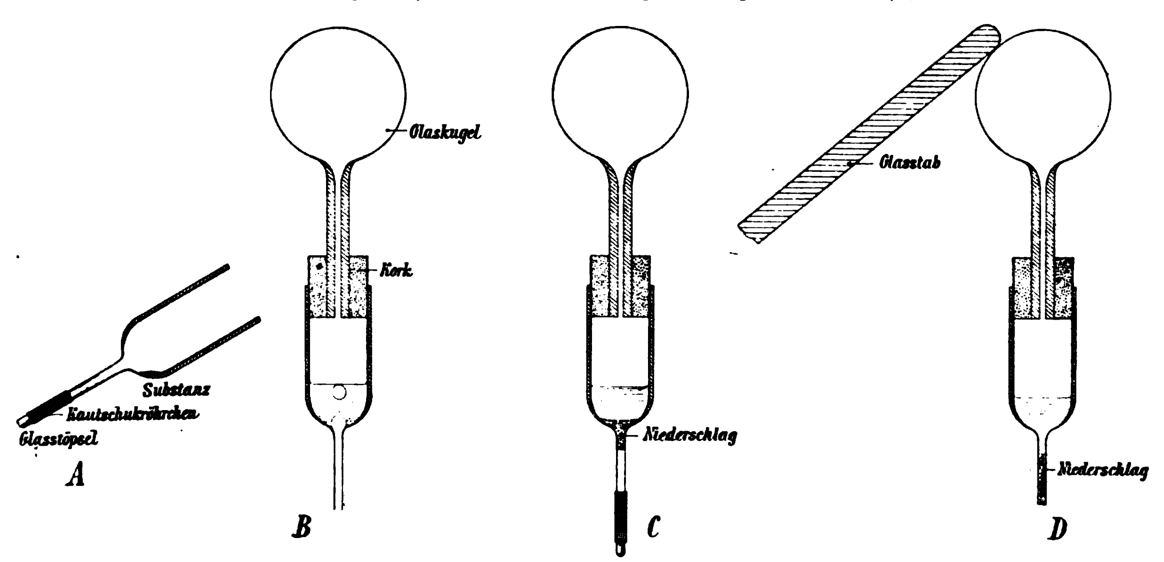


Abb. 14. Röhrchen zum Fällen und Filtrieren geringer Niederschlagsmengen.

wand mittels einer kleinen Taubenfederfahne ab. Hierauf wird der Tropfen durch Einsetzen des Korkes herausgedrückt. Man wiederholt dies, bis der austretende Tropfen vollkommen klar ist und bis man keine Niederschlagsspuren mehr an der Wand sieht. Den Niederschlag kann man, um nicht zu viel davon aufzulösen, selbstverständlich auch mittels des Filtrats ausspülen. Zuletzt muß jedoch mit 5—10 Tropfen der vorgeschriebenen Waschflüssigkeit gewaschen werden. Das Waschen ist in der Regel zu beendigen, wenn ein abgelaufener Tropfen, den man auf einem austarierten

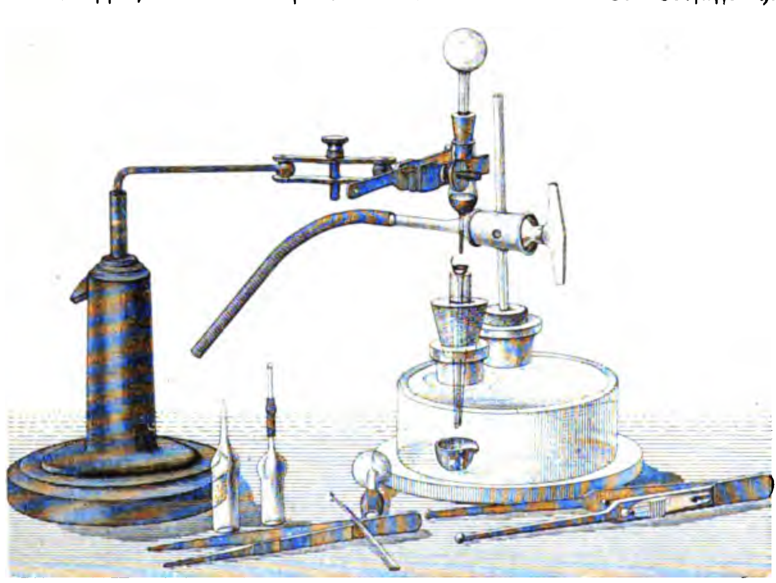


Abb. 15. Filtration aus den Fällungsröhrchen.

Platinschälchen verdunsten läßt, keine merkliche Gewichtszunahme des Schälchens hervorbringt. Neuestens benützt der Verfasser größere Fällungsröhrchen mit stärkerer Ausbauchung als dies in der Abb. 14 angedeutet ist. Die Ausbauchung muß jedoch derartig sein, daß alle Stellen mit der Federfahne erreicht werden können.

Die Fällung und Filtration kleiner Niederschlagsmengen bei Anwendung austarierter Gefäße.

Die Behandlung der vorhin erwähnten Fällungsröhrchen erfordert die Beobachtung verschiedener Vorsichtsmaßregeln. Aber auch bei deren Einhaltung gelingt es nicht, eine dieser Methode wie auch den andern Fällungs- und Filtrationsverfahren anhaftende kleine Fehlerquelle auszuschalten. Sie besteht darin, daß selbst bei sorgfältigstem Arbeiten Spuren des Niederschlags teils an den Wandungen der Fällungsgefäße, teils auf den benützten Federfähnchen zurückbleiben und so der Wägung entzogen werden. Die dadurch hervorgebrachten Fehler sind, wenn man es nicht mit gar zu geringen Niederschlagsmengen zu tun hat, nicht bedeutend, da sie sich selten auf über $1/_2$% des Resultates belaufen. Wenn man hingegen sehr geringe Niederschlagsmengen abzufiltrieren hat, wird man nicht immer sehr befriedigende Resultate erhalten, besonders dann nicht, wenn man zur Entfernung der letzten Reste des Niederschlags gezwungen war, viel Waschflüssigkeit anzuwenden.

Der Verfasser hat in jüngster Zeit ein Verfahren ersonnen und ausgearbeitet, das die genannte Fehlerquelle **vollkommen** ausschließt. Das Prinzip dieser neuen Methode besteht darin, daß zur Fällung kleine Platinschälchen verwendet werden, die man entweder für sich oder mit dem Filterschälchen zusammen **vorher austariert**. Er hat sich dabei der Nernstschen Mikrowage bedient. Es steht jedoch außer Zweifel, daß man derartige Bestimmungen auch ohne weiteres mit einer kleinen Kuhlmannschen Analysenwage ausführen kann. Die dabei in Kauf genommene geringere Genauigkeit des Wägens dürfte die Analysenresultate höchstens um einige Zehntel-Prozente beeinflussen. Nach beendetem Filtrieren, Waschen, Trocknen usw. werden die verwendeten Schälchen für sich bzw. mit den Filterschälchen wieder gewogen, wodurch **natürlich auch die Niederschlagsspuren, die auf den ersteren noch haften, mitgewogen werden.**

Zur **Herstellung der Fällungsschälchen** dienen **Platinfolien** von ungefähr 0,0025 mm Dicke. Man wählt zunächst möglichst porenarme Stellen der Folie und stanzt mit einem scharfen Locheisen eine Anzahl Scheibchen in zwei Größen, etwa von 15 und 22 mm Durchmesser, aus. Da gewöhnliche Platinfolie nie porenfrei ist, so müssen zwei, nötigenfalls auch drei gleich große Scheibchen durch Zusammenschweißen vereinigt werden, was bei ihrer geringen Dicke

keine wesentliche Mehrbelastung der Nernstwage hervorbringt. Vorher werden an die großen Scheibchen, die zu Schälchen bestimmt sind, die für sich gewogen werden, dünne Platindrähte angeschweißt, die zum Aufhängen der Schälchen dienen. Die kleineren Scheibchen werden mit ganz kurzen etwa 1 mm breiten Platinstreifchen oder 0,1 mm dicken, etwa 4 mm langen Platindrähten versehen. Draht und Scheibchen werden vor der eigentlichen Verschweißung durch Berührung in einer Flamme aneinander geklebt.

Nun wird ein Scheibchen an seinem Draht oder Streifchen mit einer Schieberpinzette mit ungezähnten, etwas flachgeschlagenen Enden angefaßt, ein zweites, gleich großes Platinscheibchen genau darauf gelegt und durch wiederholtes längeres Hineinhalten in eine Bunsenflamme oberflächlich angeklebt. Während des Glühens werden die Scheibchen mit einer flachen Pinzette öfters zusammengedrückt. Sodann wird mittels eines kleinen Hammers auf einem erwärmten, als Amboß dienenden Eisen- oder Stahlblöckchen die eigentliche Verschweißung vorgenommen. Man läßt zu diesem Zweck das etwa aus einer Lötrohrspitze brennende Gas- oder besser Wasserstofflämmchen möglichst nahe und horizontal über die Oberfläche des Amboßes streichen, hält die Scheibchen hinein und bearbeitet sie im rotglühenden Zustand mit schwachen Hammerschlägen. Nachher überzeugt man sich von der Porenfreiheit der Scheibchen, indem man sie gegen eine starke Lichtquelle betrachtet; findet man hiebei noch kleine Öffnungen, so wird noch ein drittes Scheibchen aufgeschweißt.

Zum Pressen von Schälchen aus diesen Scheibchen sind zylindrische oder schwach konische Preßstempel, wie sie zur Herstellung von Wäge- oder Filterschälchen dienen (vgl. S. 49), weniger geeignet; abgesehen von dem geringeren Fassungsvermögen solcher Schälchen, veranlassen die vielen bis an den Rand verlaufenden Falten durch kapillare Wirkung leicht ein Überkriechen von Flüssigkeit oder Niederschlag. Dies wird bei Verwendung sehr flacher Preßstempel, etwa eines kleinen Achatpistills vermieden. Man legt das Scheibchen auf die Gummiplatte und formt mittels des Pistills durch vorsichtiges Einreiben und sanftes Andrücken an die Gummiplatte ein Schälchen. Auf diese Art erzeugte Platinschälchen können natürlich zu vielen andern Zwecken, z. B. Rückstandsbestimmungen u. dgl. auch dienen. Etwaige stärkere Falten am Rande der Flachschälchen werden in der Flamme mittels Hammer und Amboß vorsichtig zusammengeschweißt. Die Abb. 16 u. 17 lassen die Gestalt der kleinen Schälchen sowie ihre Zusammenstellung mit den Filterschälchen (vgl. weiter unten) deutlich erkennen. Um sie auf ihre Dichte zu prüfen, füllt man sie aus einer Spritzflasche mit kapillarer Spritzröhre mit einigen Tropfen einer Salzlösung und läßt sie längere Zeit auf einer sauberen Unterlage stehen. Wenn die Unterlage nach einigen Stunden keine Spuren von durchgeronnener Flüssigkeit zeigt, so können die Schälchen als genügend dicht betrachtet werden.

Die zu untersuchende Substanz wird direkt eingewogen und in einigen Tropfen des entsprechenden Lösungsmittels gelöst. Nach erfolgter Lösung in der Kälte oder auf dem Wasserbad läßt man noch einen Tropfen Wasser vorsichtig einfallen, der die Flüssigkeit gleichsam durchmischt, so daß größere Konzentrationsunterschiede aufgehoben werden. Liegt eine flüssige Probe vor, so werden ein oder mehrere Tropfen davon in der vorhin gezeigten Weise auf einer Kuhlmannschen oder einer gewöhnlichen feinen Analysenwage herausgewogen. Schließt die Auflösung die Anwendung von Platingefäßen aus, so wird sie in Quarz- oder Porzellantiegelchen vorgenommen und die Flüssigkeit nach dem Vertreiben der schädlichen Gase, als welche hauptsächlich die Halogene in Betracht kommen, in das Fällungsschälchen übergespült. Das Schälchen wird dann für sich, oder falls man mit kleinen Schälchen arbeitet, was gewöhnlich der Fall ist, auf dem mitaustarierten Filterschälchen liegend auf ein Uhrglas, Platinblech oder dergleichen gestellt und so auf einem Wasserbad erwärmt. Um es vor Staub zu schützen, stülpt man eine Glasschale darüber.

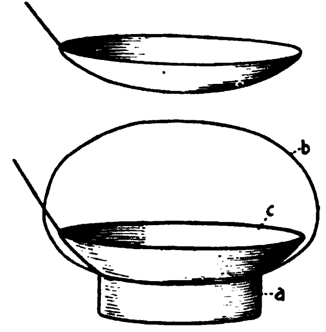


Abb. 16. Fällungsschälchen (2fach vergr.)
Abb. 17. Fällungsschälchen samt mitaustariertem Filterschälchen. (2fach vergr.) a Filterschälchen, b Platindraht zum Aufhängen der Schälchen, c Fällungsschälchen

Das Filtrieren selbst wird so vorgenommen, daß man das den Niederschlag enthaltende Schälchen, das nicht zu voll sein darf, am angeschweißten Bügel mittels einer Schieberpinzette anfaßt und vorsichtig über

das auf die Filtrierkapillare aufgelegte und bereits unter Aspiratordruck befindliche Filterschälchen hält. Sodann bringt man den Inhalt des Fällungsgefäßes durch langsames Neigen zum Abtropfen. Dabei läßt man gleichzeitig Waschflüssigkeit aus einer Spritzflasche auf das Fällungsschälchen träufeln, wodurch auch der größte Teil des Niederschlags ins Filtrierschälchen gelangt. Beim Arbeiten mit den kleinen mit den Filterschälchen austarierten Fällungsschälchen bleiben diese von Anfang an auf den Filterschälchen liegen und werden schließlich auch zusammen auf die Filtrierkapillare gebracht, indem man das Platinblech oder Uhrglas, auf dem sie sich während der Fällung befinden, ganz nahe an die Kapillare bringt und sodann das Filterschälchen samt dem daraufliegenden Fällungsschälchen vorsichtig darauf schiebt. Nach dem Einschalten der Wasserstrahlpumpe, wodurch das Filterschälchen festgesaugt wird, hebt man das Fällungsschälchen mit der Schieberpinzette ab, stellt das Filterschälchen unter Aspiratordruck und untersucht es noch vorher durch Einfallenlassen einiger Wassertropfen auf tadelloses Funktionieren. Desgleichen läßt man auf das in geneigter Lage über das Filterschälchen gehaltene Fällungsschälchen so lange Tropfen fallen, bis der größte Teil des Niederschlags entfernt ist. Im allgemeinen wird man mit dieser weitaus sichereren und bequemeren Methode auskommen und mit den großen, für sich austarierten Schälchen nur dann arbeiten, wenn es größere Flüssigkeitsmengen erfordern. Bei Trennungen, bei denen das Filtrat zu einer weiteren Bestimmung dienen soll und die Platinschälchen zu dessen Aufnahme nicht hinreichen, wird in ein Platin- oder Porzellantiegelchen filtriert und das Filtrat nach dem Einengen auf dem Wasserbad nach und nach in das Fällungsschälchen übergewaschen, oder man fängt das Filtrat am besten in einem Fällungsröhrchen auf und fällt dann in diesem. Beim Arbeiten mit der kleinen Kuhlmannschen Wage, die die halben Hundertstel-Milligramm noch richtig angibt, würde man, da es auf keine bestimmte obere Grenze des Schälchengewichtes ankommt, ohne weiteres das Filtrat im Schälchen auffangen und nach eventuellem Einengen fällen können.

Nach erfolgter Filtration und Waschung des Niederschlags werden Filter- und Fällungsschälchen zum Beispiel im Stählerschen Block bei einer bestimmten Temperatur getrocknet oder aber nach vorangegangener kurzer Trocknung auf einem Platinblech (Platintiegeldeckel) mit untergestellter Mikroflamme eines Sparbrenners durch Aufdrehen des letzteren mehr oder minder stark geglüht. Das kleine, aufgelegte Fällungsschälchen wirkt als Deckel. Sollen Niederschläge (z. B. Eisenoxyd) bei Luftzutritt geglüht werden, so wird das Fällungsschälchen zeitweilig mit der Pinzette abgehoben.

Das Gewicht eines kleinen Fällungsschälchens und des mitzuwägenden Filterschälchens kann bei Versuchen mit der Nernstwage etwa 0,08 bis 0,2 g betragen. Es ist einleuchtend, daß bei diesen geringen Mengen der hohe Platinpreis nicht sehr in Betracht kommt. Dabei sind Fällungs- und Filterschälchen bei sorgfältiger Behandlung fast unbegrenzt lange haltbar.

Bei der Einfachheit des Verfahrens ist es nicht zu verwundern, daß dabei auch viel Zeit erspart wird. So dauert eine Chlorbestimmung z. B. in Kochsalz alles in allem (also Wägen und Lösen der Ausgangssubstanz, Fällen und Filtrieren des Chlorsilberniederschlags, Trocknen bei 130° und Wägen des getrockneten Chlorsilbers) kaum 1/2 Stunde. Zwei unmittelbar hintereinander ausgeführte Schwefelsäurebestimmungen können, wenn man die Zeit abrechnet, während deren der Niederschlag sich selbst überlassen bleibt, in 3/4 Stunden bequem vollendet werden.

Die Genauigkeit der Bestimmungen ist hervorragend. So hat der Verfasser bei der Schwefelsäurebestimmung in einem ihm zunächst unbekannten Gemisch von Kochsalz und Kaliumsulfat die Werte 20.4, 20.3, 20.4 und 20.5% statt des berechneten Wertes von 20.4% gefunden.

III. Mikrofiltration.

Die Filtriervorrichtung wurde bereits im ersten Teil (auf S. 10) beschrieben. Hier ist also nur noch die Herstellung der Asbest- und Platinschwammfilterschälchen zu erläutern. Vorher sei jedoch noch einiges über die Filtrierkapillare, von deren richtiger Herstellung das gute Arbeiten der Filterschälchen sehr abhängig ist, mitgeteilt. Die obere Fläche der Kapillare (Abb. 2) mit etwa 1 cm Durchmesser soll eben und glatt poliert sein; nur dann legt sich das Filterschälchen gut an. Im andern Fall wird beim Saugen zuviel Luft mitgerissen und dadurch Filtrat verspritzt. Um bei den hie und da doch auftretenden kleinen Luftbläschen Verluste durch Verspritzen zu vermeiden, ist es zweckmäßig, das untere Ende der Filtrier-

kapillare sehr schräg, z. B. unter einem Winkel von 30° oder weniger, abzuschleifen und zu polieren. Dann rinnt die etwa durch Luftbläschen unterbrochene Flüssigkeit an die untere Spitze der Kapillare und tropft dort langsam ab. Die oben etwas konische Öffnung der Filtrierkapillare hat ungefähr 3 mm Durchmesser, die Kapillare selbst ist $^1/_2$ mm weit. Die Länge kann verschieden gewählt werden, am besten beträgt sie etwa 5 cm.

A. Die Herstellung der Filterschälchen.

Aus einer Platinfolie von etwa 0,0025 mm Dicke werden mit Locheisen Scheibchen verschiedener Größe ausgestanzt. Man wählt zweckmäßige Locheisen von 16 und 15 mm Öffnung. Daß die käuflichen Platinfolien mehr oder weniger feine Poren besitzen, schadet nicht, da zwei Scheibchen von 16 u. 15 mm Durchmesser später ineinander gepreßt werden, wodurch die vorhandenen Poren an den Seitenwänden gegenseitig verdeckt werden. An den Rand des 16 cm-Scheibchens wird ein etwa 2 cm langes, 0,1 mm dickes Drähtchen angeschweißt, das später als Henkel dient. Noch besser ist es, einen 0,05 mm dicken, etwa 4 cm langen Draht an zwei einander gegenüberliegenden Stellen des Scheibchenrandes anzuschweißen. Ein solcher Bügel erleichtert das Aufhängen der Filterschälchen und auch das Auflegen der Fällungsschälchen (vgl. Abb. 17). Die beiden Scheibchen werden nun mit Hilfe einer feinen Nähnadel mit zahlreichen Löchern versehen. Um die Löcher möglichst gleich groß zu erhalten, wird das Platinscheibchen auf ein Stückchen Filtrierpapier oder dickeres Schreibpapier gelegt, das seinerseits auf einer ebenen Glasplatte ruht. Auf das Platinscheibchen kommt zunächst ein gleich großes Papierscheibchen (derartige Papierscheiben erhält man beim Ausstanzen der Platinfolien, die zwischen zwei reine Schreibpapierblätter

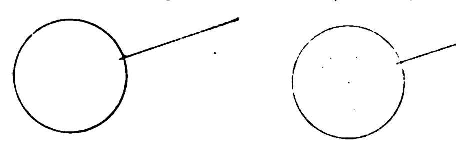


Abb. 18. Platinscheibchen mit angeschweißtem Platindraht. Abb. 19. Dasselbe Scheibchen gelocht.

gelegt werden), und darauf wieder, da das Scheibchen nur bis auf einen etwa 2 mm breiten Rand gelocht werden darf, ein Kartonring von entsprechender Weite. Dieser Ring wird mit einer Pinzette oder dergleichen niedergedrückt, während man gleichzeitig in den innern Kreis zahlreiche (etwa 150) Löcher sticht. Das siebartig gelochte Blech wird mit der rauhen Seite (herrührend von den scharfen Lochrändern) nach oben auf einen weichen Gummistopfen gelegt, mit einem zylindrisch geformten, unten eben polierten Messingstab oder einem ähnlichen Hilfsmittel von etwa 10 mm Durchmesser fest niedergedrückt und dadurch zu einem



Abb. 20. Das flache Platinsieb wird zu einem Platinschälchen gepreßt.

Schälchen geformt (vgl. Abb. 18, 19, 20). Das gleiche geschieht mit dem zweiten Scheibchen.

Als Filtermaterial kann Asbest oder Platinschwamm dienen. Platinschwamm hat gegenüber Asbest mancherlei Vorteile. Die Platinschwammfilterschälchen filtrieren z. B. viel besser als die mit Asbest beschickten und nehmen schon nach ganz kurzem Waschen konstantes Gewicht an. Die fertigen Platinschwammschälchen ändern ihr Gewicht selbst nach häufigem Gebrauch kaum, was bei Asbestfiltern nicht immer der Fall ist. Desgleichen gestatten die ersteren eine einwandfreiere Weiterbehandlung der Niederschläge als die letzteren. Eine nachteilige Wirkung des Platinschwamms, etwa durch Katalyse oder Zerstäuben beim Glühen, ist nicht zu befürchten. Da man sich aber immerhin, besonders bei qualitativen Arbeiten, auch der Asbestfilter bedienen kann, so sei im nachfolgenden die Zubereitung dieses Filtermaterials kurz beschrieben.

Chemisch reiner Asbest wird in einer

Achat- oder Porzellanschale mit etwas Wasser zu einem dünnen Brei verrieben, die Masse in einen schmalen, hohen Zylinder gegossen, Wasser bis oben hinzugefügt und durchgeschüttelt. Was sich innerhalb einer halben Stunde nicht abgesetzt hat, wird abgegossen. Der zurückbleibende Brei wird neuerdings mit Wasser versetzt, geschüttelt und nach einigem Stehen dekantiert. Dies wird so lange fortgesetzt, bis die über dem Asbest stehende Flüssigkeit nicht mehr milchig getrübt erscheint. Der so erhaltene Asbestbrei wird durch Wasserzusatz noch etwas dünner gemacht und kann jetzt zur Herstellung der Filter benutzt werden, indem man ihn mittels eines Glasstabs in das auf die Fitrierkapillare aufgelegte Schälchen einträgt. Er wird verschlossen aufbewahrt.

Der Platinschwamm wird erst in den Schälchen erzeugt, indem man reinen Platinsalmiak in fein gepulvertem Zustande in das Schälchen einträgt, bis dessen Boden etwa zu einem Drittel bedeckt ist und hernach auf einem Platinblech so lange schwach glüht, bis die Platinverbindung vollständig zersetzt ist. Beim Arbeiten mit der Kuhlmannschen Wage kommt es auf die Menge des Filtermaterials nicht an, wohl aber muß beim Benützen der Nernstwage, die ja keine größere Belastung verträgt, auf dessen Menge Rücksicht genommen werden. Deshalb werden das Schälchen mit dem Platinschwamm, das zweite Siebschälchen, das vorläufig nur lose aufgelegt wird, und das mitzutarierende Fällungsschälchen zusammen auf den Wagebalken gehängt. Erweist sich das System als zu leicht, so wird neuerdings Platinsalmiak aufs Schälchen gebracht, geglüht und nochmals auf die Wage gebracht. Dies wird so lange fortgesetzt, bis der Zeiger der Wage in der Nähe des Nullpunktes der Skala einspielt. Hat man in dem Schälchen genügend Filtermaterial erzeugt, so kommt es auf die Filtrierkapillare, auf der es nach entsprechender Stellung des Dreiweghahnes der Absaugevorrichtung (vgl. Abb. 3) infolge der Saugwirkung durch die Wasserstrahlpumpe festgehalten wird. Hierauf wird mittels eines runden, unten eben polierten Glas- oder Metallstabes der äußerst lockere aufgeblähte Platinschwamm an allen Stellen des Schälchenbodens sanft niedergedrückt und der Boden möglichst geebnet. Sind die herzustellenden Filter für die Filtration sehr feiner Niederschläge (z. B. Bariumsulfat) bestimmt, so wird man den Filterboden durch festeres Andrücken mit dem Glasstab sehr dicht machen müssen. Bei der Herstellung des Asbestfilterbodens wird ähnlich verfahren, nur daß in diesem Falle der Asbestbrei bis zur genügenden Menge bei Aspiratordruck mittels eines Glasstabes, der jedesmal in den Vorrat eingetaucht wird, in das Schälchen eingetragen wird. Das zweite Siebschälchen wird nun mittels der Form nochmals in den Gummiblock hineingepreßt, sodann, ohne es herunter zu nehmen, in das mit Platinschwamm bezw. Asbest beschickte Schälchen geschoben und das ganze abermals in die Gummiplatte eingedrückt. Hierauf wird das fertige Filterschälchen (Abb. 21) vorsichtig mit dem Finger von der Form abgestreift, einige Zeit in heißer Salz- oder Salpetersäure zwecks Reinigung liegen gelassen und dann auf der Filtrierkapillare mit heißem Wasser gewaschen. Ein gutes Filterschälchen darf beim Waschen bei Aspiratordruck fast keine

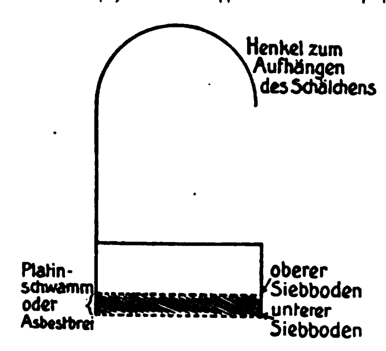


Abb. 21. Das fertige Filterschälchen im Schnitt. (Schematisch.)

Luftbläschen in die Filtrierkapillare durchlassen. Sollte dies doch der Fall sein, so schaltet man die Wasserstrahlpumpe ein, stampft den Filterboden mittels des Glasstabes unter mäßigem Druck und bringt nach dem Wiedereinstellen des Aspiratordrucks einige Tropfen Wasser aufs Schälchen, die dann gewöhnlich tadellos und ohne Luftbläschen mit sich zu reißen hindurchlaufen. Nachdem man das Filterschälchen auf diese Weise eine Zeitlang gewaschen, wird nach kurzem, scharfen Absaugen mittels der Wasserstrahlpumpe durch Drehung des Hahnes mit der ins Freie mündenden Schwanzbohrung in der Filtrierglocke Atmosphärendruck hergestellt, worauf sich das Schälchen mittels eines Platindrahthakens ohne weiteres abheben läßt. Es wird zunächst auf ein Platinblech oder einen Platintiegeldeckel gebracht, der durch die kleine Flamme eines Sparbrenners erwärmt wird. Nach etwa einer halben Minute wird die Flamme ganz aufgedreht und das Schälchen auf dem Platinblech, das etwa auf einem dünnen Tondreieck liegt, zur schwachen Rotglut ge-

bracht. Das glühende Schälchen wird mitsamt dem aufgelegten mitaustarierten Fällungsschälchen mittels des Platindrahthakens rasch in einen bereitgehaltenen gewöhnlichen Exsikkator hineingesteckt, wo es sich sogleich abkühlt. Der Exsikkator ist mit Schwefelsäure oder gebranntem Kalk beschickt und besitzt innen eine größere Porzellan- oder Metallsiebschale zur Aufnahme der zu trocknenden Objekte. Nach etwa halbminutlichem Verweilen im Exsikkator wird das Schälchen mittels eines flachen, entsprechend langen Löffelchens auf die Wage gebracht und der Stand des Zeigers genau notiert. Beim Arbeiten mit der Kuhlmannwage wird das Schälchen entweder auf die eine Wagschale gelegt oder noch besser auf ein Häkchen gehangen und genau gewogen. Nach neuerlichem Durchspülen des Schälchens mit etwa 30 Tropfen heißen Wassers und Glühen am Platinblech wird das Schälchen abermals auf die Wage gebracht; wenn es gebrauchsfertig sein soll, so darf es keine Gewichtsabnahme mehr erfahren haben. Bei Platinschwammfilterschälchen, die an und für sich viel besser arbeiten als die Asbestfilter, tritt die Gewichtskonstanz fast immer gleich nach dem ersten Waschen ein.

Das Gewicht der Filterschälchen ist so gering, daß der Preis der dazu verbrauchten Platinfolie kaum in Betracht kommt. Rechnet man 1 g Platinfolie zu 8 Mark, so kostet ein Schälchen höchstens 50 Pfg. Dabei sind die Schälchen bei guter Behandlung fast unbegrenzt lang haltbar. Die darauf abfiltrierten Niederschläge werden zunächst mechanisch, der Rest auf chemischem Wege durch Anwendung geeigneter Lösungsmittel oder durch Aufschließen entfernt. Die Filterschälchen dürfen nur am Platinblech geglüht werden.

B. Die Filtration und Weiterbehandlung der Niederschläge.

Das Filtrieren aus den Fällungsröhrchen und -schälchen ist bereits auf S. 45 beschrieben worden. Hat man aus kleinen, nicht austarierten Platin-, Porzellan-, Quarzschälchen oder aus den bei den Cariusschen Mikroanalysen erhaltenen Glasbecherchen zu filtrieren, so wird man Sorge tragen müssen, den Niederschlag möglichst quantitativ aufs Filter zu bringen. Dabei ist die Anwendung eines dünnen Glas- oder Platinspatels nützlich; viele Niederschläge lassen sich mittels einer kleinen Taubenfederfahne leicht entfernen. In manchen Fällen wird eine Wiederauflösung des Niederschlagsrestes und eine neuerliche Fällung nötig sein. Mit den geringsten Fehlerquellen ist offenbar die Methode der austarierten Fällungsschälchen behaftet, da hier der Niederschlag mit keinen ungewogenen Stoffen mehr in Berührung kommt und auch sonst nicht leicht Verluste vorkommen können. Da diese Methode von ziemlich allgemeiner Anwendbarkeit ist, wird man sie meistens den andern vorziehen. Bei der Bestimmung der Salpetersäure mit Nitron ist wegen der notwendigen Kühlung der Lösung die Anwendung der vorhin beschriebenen Fällungsröhrchen ratsamer. Das gleiche ist der Fall, wenn das Volumen der Flüssigkeit größer ist, die Niederschläge in großer Menge ausfallen (Nickelfällung mittels Dimethylglyoxim) und leicht entfernbar, also mehr flockiger Natur sind. Bei Schwefel- und Halogenbestimmungen in organischen Substanzen muß die Filtration aus kleinen, mit Schnabel versehenen Glasbechern vorgenommen werden (vgl. S. 53). Was die Weiterbehandlung der Niederschläge betrifft, so wäre zu bemerken, daß das Trocknen in einem gewöhnlichen Trockenschrank oder noch besser in dem Stählerschen Block vorgenommen werden kann. Der Stählersche Block ist ein Aluminiumblock mit einer sehr weiten Bohrung, an die seitwärts nahe dem Boden noch eine Zuleitung angeschlossen ist, durch die man gegebenenfalls indifferente Gase oder Luft hindurchschicken kann. Das Trocknen der Niederschläge bei bestimmten Temperaturen ist in einigen Minuten beendet, worauf die Schälchen möglichst rasch in einen bereitgehaltenen Exsikkator gestellt werden. Von dort können sie nach wenigen Augenblicken auf die Wage gebracht werden. Soll der abfiltrierte und gewaschene Niederschlag geglüht werden, so wird das ihn enthaltende Schälchen samt dem Fällungsschälchen auf ein Platinblech oder einen Tiegeldeckel aus Platin gestellt und durch die kleine Flamme eines Sparbrenners langsam getrocknet; sodann wird die Flamme ganz aufgedreht und das Schälchen nach Bedarf erhitzt. Hernach kommt es noch heiß in den Exsikkator. Andere Behandlungsweisen, wie z. B. die Oxydation der Niederschläge, sollen bei einigen später anzuführenden Beispielen erläutert werden.

IV. Die Bestimmung kleiner Mengen von Schwefel und Halogenen in organischen Substanzen.

Die hier zu erläuternde Methode ist im wesentlichen die bekannte Cariussche, die darin besteht, daß die organische schwefel- oder halogenhaltige Substanz durch konzentrierte Sal-

petersäure in geschlossenen Röhren bei erhöhter Temperatur zersetzt wird. Die neue Methode unterscheidet sich zunächst durch die etwas veränderte Form der Bombe, wodurch das mit Salpetersäure gefüllte Fläschchen nach der Cariusschen Vorschrift entfällt, ferner dadurch, daß die Erhitzung bei senkrechter Stellung der Druckröhrchen, und zwar in einem eigens konstruierten Kupferblock, vorgenommen wird.

A. Die Herstellung der Mikrobomben.

Die Bombenröhrchen werden aus schwer schmelzbarem sogen. Einschmelzglas verfertigt. Solche Röhrchen sind chemisch und auch gegen Druck widerstandsfähiger als die aus gewöhnlichem Glas hergestellten. Der Außendurchmesser beträgt etwa 8 mm, die Wandstärke $^3/_4$ bis 1 mm. Eine unten schwach ausgebauchte Eprouvette aus dem genannten Glas von etwa

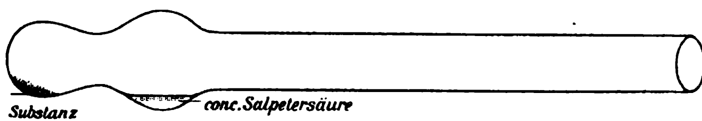


Abb. 22. Ein Bombenröhrchen vor dem Zuschmelzen.

9 cm Länge erhält in geringem Abstand vom Boden noch eine mäßige, kugelförmige Ausbauchung (Abb. 22).

Die Beschickung dieser Röhrchen geschieht folgendermaßen: Die Substanz wird in einem kleinen Platinschälchen mit angeschweißtem Stiel, das mit einem gewöhnlichen Platinwägeschälchen auf der Mikrowage austariert wurde, auf die Wage gebracht und der Zeigerausschlag notiert. Arbeitet man mit der Kuhlmannschen Wage, so braucht man nur das zuerst genannte Schälchen zu tarieren. Der Durchmesser dieses ganz kleinen Schälchens beträgt etwa 3 mm, die Höhe 1—2 mm; es wird auf die auf S. 49 angegebene Weise durch Hineinpressen eines entsprechend großen Platinscheibchens von etwa 0,05 mm Dicke in eine Gummiplatte hergestellt. Die Länge des angeschweißten Drahtes von 0,1 mm Dicke beträgt 1—2 cm; das freie Ende ist, um es mit der Pinzette sicher und leicht fassen zu können, etwas breit geklopft. Zum Anfassen bedient man sich einer Schieberpinzette von der in Abb. 23 dargestellten Form. Das die Substanz enthaltende Löffelschälchen wird vorsichtig in das horizontal eingespannte Röhrchen eingeführt. Ist man bis ans Ende des Röhrchens angelangt, so wird der größte Teil der Substanz durch eine einfache Drehung der Pinzette herausgeschüttet, das Schälchen vorsichtig herausgezogen, ins Wägeschälchen gelegt und zurückgewogen. Hierauf wird mit einem zweiten Löffelschälchen und der Pinzette ein kleiner Überschuß von Silbernitrat, bezw. Chlorbarium zur eingewogenen Substanz gebracht; diese Operation kann übrigens auch der erstgenannten vorangehen. Die beiden Reagenzien werden in grobgepulvertem Zustand eingeführt. Sodann läßt man zwei Tropfen konzentrierte Salpetersäure mit einer langen Hakenpipette in die kugelförmige Ausbauchung des noch immer in horizontaler Lage befindlichen Röhrchens einfließen und zieht die Pipette sorgsam, ohne an die Wandungen anzustoßen, wieder heraus. Endlich wird das Röhrchen, ohne es aus seiner Lage zu bringen, mit einem sogen. Sterngebläse auf eine Länge von etwa 7 cm abgeschmolzen. In Ermangelung eines solchen Gebläses, das drei nach innen gerichtete Gebläseflammen erzeugt, kann man sich auch zweier gewöhnlicher entsprechend eingespannter Gebläse bedienen. Die ausgezogene Spitze braucht hierbei weder besonders fein noch länger als etwa $^1/_2$ cm zu sein. Jetzt erst läßt man durch Senkrechtstellung die Salpetersäure zur Substanz fließen; darauf bringt man die „Mikrobombe" in die Heizvorrichtung.

B. Die Erhitzung der Mikrobomben.

Die Erhitzung der fertigen beschickten Einschmelzröhrchen geschieht bei **aufrechter** Stellung in einem Kupferblock von etwa 10 cm Höhe und etwa 30—40 cm_2 Querschnitt. Der Block kann zylindrisch oder prismatisch geformt sein. Er soll mehrere (z. B. vier) Längsbohrungen besitzen, die symmetrisch so angeordnet


Abb. 23. Schieberpinzette zur Einführung der Substanz.

sind, daß die Zwischenwände überall nahezu gleich dick erscheinen. Der Durchmesser der Bohrungen beträgt etwa 16 mm, ihre Tiefe 8—9 cm. Die Bombenröhrchen müssen bequem hineinpassen und dürfen nicht oben herausragen (Abb. 24). In eine der Bohrungen kommt ein Thermometer, in die übrigen kommen die zu untersuchenden Proben. Der Boden der Bohrungen wird, um ein hartes Auffallen der Röhrchen zu vermeiden, mit etwas Asbestwolle bedeckt. Sind alle Proben eingebracht, so wer-

den die Mündungen mit einer Asbestscheibe oder einem Kupferdrahtnetz zugedeckt. Hierauf wird mit der Erhitzung begonnen und zwar wird der „Bombenheizblock" entweder an zwei seitlich angeschraubten Haken freihängend erhitzt, oder man stellt ihn auf einen eisernen

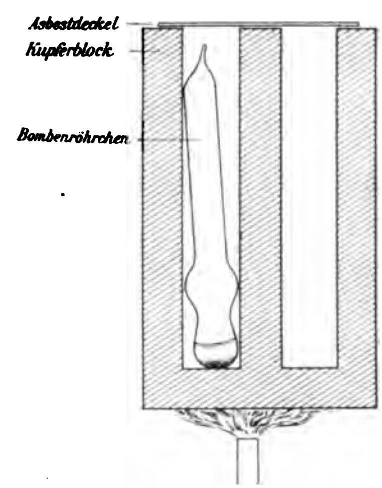


Abb. 24. Mikrobombenheizblock im Durchschnitt.

Dreifuß, der sich über einem kräftigen Bunsenbrenner befindet. Vor einer Explosion schützt man sich durch Vorstellung einer dicken Glasscheibe. Das Anwärmen geschieht so langsam, daß in $^3/_4$ Stunden ungefähr 300° erreicht werden; bei dieser oder einer um 10 bis 20° höheren Temperatur erhitzt man die Bombenröhrchen 1—3 Stunden, je nach der Zersetzbarkeit der betreffenden Substanz. Sodann wird der Ofen der Abkühlung überlassen. Bei sehr leicht zersetzbaren Substanzen, z. B. Schwefelharnstoff, braucht die Temperatur nicht so hoch zu sein, auch ist die Zersetzung in viel kürzerer Zeit beendet.

Der Bombenheizblock dürfte sich auch für andere Versuche mit Druckröhrchen eignen.

C. Die Weiterbehandlung der Bomben und die Filtration.

Hat sich der Heizblock abgekühlt, so nimmt man die Röhrchen vorsichtig heraus. Man benützt dazu die bereits erwähnte Schieberpinzette (s. S. 52), über deren beide Enden man je einen dünnen Schlauch zieht. Das Röhrchen wird in ein Stativ aufrecht eingespannt und hinter eine Glasscheibe gestellt. Darauf erwärmt man mit einem Bunsenbrenner vorsichtig den obersten Teil des Röhrchens, bis die Salpetersäure herunterdestilliert ist und läßt sodann die heiße Flamme die Spitze umspülen, die durch den Druck der eingeschlossenen Gase bald aufgeblasen wird. Die Stelle, aus der die Gase unter Zischen entweichen, wird durch kurzes Erhitzen etwas eingeschmolzen, damit bei der Weiterbehandlung keine feinen Glassplitter in die Röhre gelangen. Nun wird der untere Teil des Röhrchens etwa in der Mitte der Ausbauchung, die während der Beschickung zur Aufnahme der Salpetersäure diente, abgesprengt; man bewerkstelligt dies, indem man zunächst mit einem Schreib- oder Schneidediamanten auf dem Röhrchen eine kreisförmige Einritzung anbringt, die Stelle dann an einer feinen Stichflamme unter beständigem Drehen schwach erhitzt und hernach unter Drehen in einem dünnen Wasserstrahl abkühlt. Auf diese Weise erhält man nach einigen Versuchen einen längeren oder kürzeren Sprung an der gewünschten Stelle, den man mittels Sprengkohle ganz herumführt, worauf sich der obere Teil des Röhrchens glatt abheben läßt. Bei all diesen Operationen ist zu beachten, daß das Röhrchen nicht sehr aus der Vertikalstellung kommen darf, damit nicht Flüssigkeit und Niederschlag in die Ausbauchung gelangen. An dem abgesprengten untern Teil dieser Ausweitung wird durch eine kleine Stichflamme und mit Hilfe eines dicken Platindrahts oder dergleichen ein kleiner Schnabel angebracht (Abb. 25).

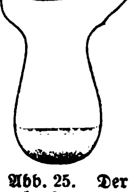


Abb. 25. Der abgesprengte mit Schnabel versehene untere Teil der Mikrobombe.

Der abgehobene zweite Röhrenteil wird mehrmals mit einigen Tropfen heißen Wassers gut ausgespült; die Flüssigkeit läßt man jedesmal an einem Glasstäbchen ins Becherchen fließen.

D. Die Bestimmung des Schwefels.

Um den Schwefel in einer organischen Substanz (etwa in Schwefelharnstoff) zu bestimmen, verfährt man folgendermaßen: Das Einwägen und Zersetzen der Substanz, sowie die Vorbereitung des Bombenröhrchens zum Filtrieren sind bereits beschrieben worden. Der Inhalt des Schnabelschälchens wird zur Entfernung der Salpetersäure mehrmals mit Salzsäure eingedampft. Der Rückstand wird in 3—4 Tropfen salzsäurehaltigem Wasser aufgenommen und mit einem dünnen Glasstab aufs Platinschwammfilterschälchen gebracht; man benützt dabei eine kleine Spritzflasche mit nach aufwärts gebogener kapillarer Spritzröhre, indem man das nach abwärts über das Filterschälchen

gehaltene Gefäß ausspritzt und die am Schnabel sich sammelnde Flüssigkeit frei oder an einem Glasstab abtropfen läßt. Es gelingt so, den Niederschlag in kürzester Zeit quantitativ aufs Filter zu bringen. Nach dem Auswaschen mit 10 bis 20 Tropfen heißen Wassers wird der Niederschlag nach kurzem Trocknen auf einem Platinblech ganz schwach geglüht und noch heiß rasch in einen Exsikkator gestellt. Nach einer Viertel- oder halben Minute hat sich das Schälchen abgekühlt und kann gewogen werden. Über ein nachträgliches Waschen des Niederschlags ist auf S. 55 das Nötige gesagt.

E. Die Bestimmung der Halogene.

Die Beschickung der Röhrchen geschieht, wie sie im allgemeinen Teil beschrieben wurde (s. S. 52). Nach der Zersetzung der Substanz, die 2—3 Stunden, oder bei sehr schwer zersetzlichen Substanzen noch etwas länger dauern kann, wird die Bombe geöffnet. Hat man Ursache, anzunehmen, daß die Substanz noch nicht vollständig zersetzt ist, so muß das Rohr wieder zugeschmolzen und nochmals erhitzt werden. Wenn nach wiederholtem Zuschmelzen und Erhitzen beim Öffnen der Röhre keine Gase mehr aus dem Innern herauszischen, so ist die Zersetzung sicher beendet. Nach einem derartigen Vorversuch wird man die Erhitzungsdauer für die andern Bombenröhrchen leicht bemessen können. Nach dem Absprengen usw. wird die Flüssigkeit auf dem Wasserbad auf 1—2 Tropfen eingeengt, mit einigen Tropfen destillierten Wassers verdünnt und das Halogensilber in der eben angegebenen Weise aufs Filter gebracht. Es wäre von Nachteil, den Gefäßinhalt auf dem Wasserbad bis zur Trockne abzudampfen und dann den Rückstand erst mit salpetersäurehaltigem Wasser aufzunehmen; man erhält so stets etwas zu hohe Resultate. Nach dem Waschen zuerst mit heißem Wasser, dem einige Tropfen Salpetersäure zugefügt wurden, schließlich mit 1—2 Tropfen reinem Wasser wird der Niederschlag bei etwa 130° auf irgend eine Weise, z. B. im Stählerschen Block, getrocknet.

F. Die Vorteile der Methode.

Die Genauigkeit der Analysenresultate, die nach der beschriebenen Methode erhalten werden, stehen derjenigen, die man nach der gewöhnlichen Cariusmethode erreicht, durchaus nicht nach und bietet die neue Methode folgende Vorteile:

1. Geringer Substanzverbrauch. Es genügen 1—3 mg der Substanz zur Ausführung einer Schwefel- oder Halogenbestimmung.

2. Geringer Zeitaufwand. Um z. B. drei Bombenröhrchen zu beschicken und zuzuschmelzen, braucht man höchstens eine Stunde. Die Zersetzung ist nach dreistündigem Erhitzen meistens beendet. Zum Öffnen der Bomben, Filtrieren, Trocknen und Wägen der Niederschläge genügt eine Stunde, so daß die eigentliche Arbeitszeit für drei Bestimmungen zwei Stunden beträgt.

3. Geringere Gefährlichkeit. Die Erhitzung der Verbrennungsröhrchen kann, wenn die oben angegebenen Bedingungen eingehalten werden, ohne weiteres auf dem Arbeitstisch vorgenommen werden.

4. Geringere Kosten. Es ist selbstverständlich, daß der Preis des Materials bei Anwendung der beschriebenen kleinen Röhren kaum mehr in Betracht kommt. Der Preis eines Verbrennungsröhrchens beträgt etwa $^1/_{20}$ des Preises einer gewöhnlichen Cariusröhre.

Über eine weitere, in der jüngsten Zeit von Pregl angegebene Methode zur Bestimmung von Schwefel und Halogenen in organischen Substanzen vgl. das Literaturverzeichnis (s. S. 68).

V. Bestimmung der wichtigsten Metalle und Säuren.

Die in diesem Abschnitte angeführten Methoden sind die allgemein üblichen, wie man sie in den verschiedenen analytischen Hand- und Lehrbüchern beschrieben findet. Sie sollen daher nur auszugsweise und nur soweit ihre Anwendung in der Mikrochemie eine besondere Abänderung erfordert, ausführlicher behandelt werden. Es unterliegt keinem Zweifel, daß es jedem Mikrochemiker gelingen wird, ebensogut jede andere gebräuchliche Methode der mikrochemischen Arbeitsweise anzupassen. Das gleiche gilt von den Trennungen der einzelnen Elemente voneinander. Es ist beinahe zu erwarten, daß manche makrochemische Trennungsweise, an die mikrochemischen Methoden angepaßt, leichter und vollständiger gelingen wird. So dürfte beispielsweise die Trennung des Quecksilbersulfids von andern mitgefällten Sulfiden auf Grund der Flüchtigkeit des ersteren mit kleinen Mengen besser gelingen als mit großen. Die Trennung eines Gemenges von Arsen-Antimonsulfid ließe sich nach erfolgter Oxydation durch Einhängen der Filterschälchen in eine Salpetersäureatmosphäre auf Grund der Nichtflüchtigkeit des dabei entstandenen antimonsauren Antimon-Oxyds vielleicht mit recht gutem Erfolg durchführen, während dies bei Anwendung der üblichen Niederschlagsmengen wohl kaum gelingen dürfte.

Bei Trennungen wird man das Filtrat gewöhnlich in einem Platin- oder Porzellantiegelchen von 1—2 ccm Inhalt auffangen, es dann nach und nach in ein Fällungsschälchen nach Maßgabe des Eindampfens in diesem eintragen und die Fällung vornehmen. Benutzt man ausschließ-

lich die Kuhlmannsche Wage, bei der man größere Filter- und Fällungsschälchen verwenden kann, so wird man die Filtrate natürlich gleich in den Fällungsschälchen auffangen und nach eventuellem Einengen fällen. Sehr bequem ist es, das Filtrat in einem Fällungsröhrchen aufzufangen und zu fällen. Zu diesem Behufe muß ein entsprechender Aufsatz eingeschaltet werden, in dem das Fällungsröhrchen Platz findet. Auf den Aufsatz wird dann die Filtrierkapillare so eingesetzt, daß sie ins Fällungsröhrchen hineinragt.

Bei der nun folgenden Anführung der Bestimmungsweise der einzelnen Elemente ist eine chemisch reine Ausgangssubstanz vorausgesetzt. Die genannten Methoden sind ausprobiert und als anwendbar befunden worden; die einzelnen Fälle können daher als Übungsbeispiele herangezogen werden.

1. Aluminium.

Ein Alaunkriställchen wird in Wasser gelöst und nach Zusatz eines Tropfens einer mäßig verdünnten Salmiaklösung mit dreifach verdünntem Ammoniak gefällt. Durch vorsichtiges Erwärmen wird der Überschuß an Ammoniak soweit vertrieben, daß ein angefeuchtetes rotes Lakmuspapierstückchen, das man an den Boden eines über das Schälchen gestülpten Deckelchens angedrückt, in etwa einer halben Minute noch nicht gebläut wird. Nach etwa zweistündigem Stehen wird filtriert, mit heißem Wasser gewaschen, hierauf gut getrocknet und endlich am Platinblech bis zur Gewichtskonstanz stark geglüht. Bei Anwesenheit von sehr geringen Aluminiummengen setzt man vor der Fällung etwas Sublimatlösung zu, wodurch man den Niederschlag auch in einer leichter filtrierbaren Form erhält.

Das Filterschälchen wird durch Schmelzen mit saurem schwefelsaurem Kalium und nachträglichem gründlichen Waschen mit heißem Wasser gereinigt.

2. Ammonium.

Das zu analysierende Salz, etwa Ammoniumchlorid, wird ebenso wie das Kaliumchlorid (vgl. Kalium) behandelt und zum Schluß als Ammoniumplatinchlorid gewogen. Die Wiederherstellung der Filterschälchen geschieht auf dieselbe Weise wie beim Kalium. Das Ammoniak wird am besten mikrotitrimetrisch bestimmt (s. S. 59).

3. Antimon.

Die Lösung wird in der Wärme mittels Schwefelwasserstoff gefällt und der Überschuß des letzteren etwa dadurch entfernt, daß man über das auf dem Wasserbad befindliche Fällungsschälchen einen auf einem Gummiring aufliegenden kleinen Trichter stülpt, den man mit der Wasserstrahlpumpe verbindet. Der Niederschlag kann bei 190—200° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und als Antimontrisulfid (Sb_2S_3) gewogen werden; man kann ihn aber auch durch Einhängen in eine Salpetersäureatmosphäre und nachheriges nicht zu starkes Glühen in antimonsaures Antimonoxyd (Sb_2O_4) überführen. Das Filterschälchen wird durch Waschen mit Lauge, bzw. Aufschließen mit Soda gereinigt.

4. Arsen.

Die Lösung der arsenigen Säure wird mit Salzsäure versetzt und sodann durch Einleiten von Schwefelwasserstoff gefällt. Der Überschuß des letzteren wird wie beim Antimon vertrieben. Der ausgewaschene Niederschlag wird bei 100° bis zum konstanten Gewichte getrocknet und als Arsensulfür gewogen. Nach dem Trocknen wird der Niederschlag durch Hitze verjagt und ein etwaiger Rückstand in Abzug gebracht.

5. Barium.

Das gelöste, eingewogene Bariumsalz, z. B. wasserfreies Bariumchlorid, wird mit einigen Tropfen zehnfach verdünnter Schwefelsäure heiß gefällt. Nach mehrstündigem Stehen wird abfiltriert. Um den Niederschlag besonders leicht filtrierbar zu erhalten, ist es vorteilhaft, das Fällungsschälchen längere Zeit auf dem Wasserbad zu lassen und das verdampfte Wasser von Zeit zu Zeit durch einen Tropfen siedend heißen Wassers aus der Spritzflasche zu ersetzen. Der Niederschlag wird mit 10—20 Tropfen heißen Wassers gewaschen, auf dem Platinblech mit untergestellter Mikroflamme des Sparbrenners zunächst einige Minuten getrocknet, dann durch Aufdrehen des Brenners kurze Zeit ganz schwach geglüht und schließlich als Bariumsulfat gewogen.

Liegt die Annahme nahe, daß der Niederschlag fremde Salze absorbiert hat, so muß man sich, da es durch noch so langes fortgesetztes Waschen nicht gelingt, diese Stoffe zu entfernen, eines kleinen Kunstgriffs bedienen. Man glüht nämlich das Bariumsulfat wie gewöhnlich, setzt aber nach dem Glühen das Auswaschen fort. Durch das Glühen geht das Sulfat offenbar in eine Modifikation von ganz geringer Absorptionskraft über und die früher so hartnäckig festgehaltenen Substanzen lassen sich jetzt schon durch wenige Tropfen Waschwasser entfernen. Das gleiche gilt für das durch Fällung der Schwefelsäure durch Bariumchlorid erhaltene Bariumsalz, das in diesem Falle stets kleinere oder größere Mengen Bariumchlorid absorbiert. Diese doppelte Waschmethode dürfte auch in andern ähnlichen Fällen mit Erfolg anwendbar sein.

Zur Reinigung wird das Filterschälchen zunächst mechanisch, etwa durch schwaches Ausklopfen oder Kratzen von der Hauptmenge des Niederschlags befreit, während die noch anhaftenden Substanzmengen durch Erwärmen des Filter- und Fällungsschälchens in konzentrierter Schwefelsäure und nachherigem Waschen auf der Filtrierkapillare bezw. Abspülen mit neuer warmer konzentrierter Schwefelsäure entfernt werden.

6. Blei.

Die salpetersaure Lösung wird behufs Verjagung überschüssiger Säure nach dem Zusatz von verdünnter Schwefelsäure eingedampft. Nach dem Versetzen mit verdünntem Weingeist und Absetzen des Bleisulfats wird abfiltriert und mit alkoholhaltigem Wasser gewaschen. Der Niederschlag wird bei 200° getrocknet und als Bleisulfat gewogen. Er kann durch Behandlung mit Ammonazetat leicht wieder entfernt werden.

7. Calzium.

Calzium wird aus ammoniakalischer Lösung mit oxalsaurem Ammon gefällt und nach 6- bis 12stündigem Stehen filtriert. Der Niederschlag wird bei 100° getrocknet und als Oxalat gewogen;

man kann ihn aber auch durch Erhitzen bis zur beginnenden Rotglut in Karbonat überführen und als solches wiegen. Gestattet die Wage das Bestimmen sehr hygroskopischer Substanzen, so ist es am sichersten, den Niederschlag durch längeres starkes Glühen auf dem Platinblech bis zur Gewichtskonstanz ins Oxyd zu verwandeln und dieses zu wägen. Die Reinigung der Filter- und Fällungsschälchen geschieht durch Waschen mit verdünnter Säure.

8. Chrom.

a. Reines Kaliumbichromat wird in wenig Wasser gelöst und mit Bariumazetat gefällt. Nach dem Filtrieren und Waschen mit verdünntem Alkohol wird der Niederschlag nach vorangegangener Trocknung auf dem Platinblech kurze Zeit schwach geglüht und als Bariumchromat gewogen.

b. Die gleiche Salzlösung kann durch Hinzufügen von Alkohol und Salzsäure oder durch schweflige Säure zu einem Chromoxydsalz reduziert werden, das mit Schwefelammon gefällt, filtriert, auf dem Platinblech längere Zeit geglüht und als Chromoxyd (Cr_2O_3) gewogen wird. Die Filter- und Fällungsschälchen können in beiden Fällen durch Schmelzen mit Soda und etwas Salpeter und nachträgliches gründliches Waschen mit heißem Wasser von den anhaftenden Niederschlägen befreit werden.

9. Eisen.

Einige Zehntelgramm Blumendraht werden in einem Wägefläschchen für Flüssigkeiten abgewogen, und in Salzsäure unter Zusatz einiger Tropfen Salpetersäure gelöst. 1—2 Tropfen der gewogenen Lösung werden auf der Kuhlmannschen Wage ins Fällungsschälchen gewogen. Die Fällung wird durch einen Überschuß von Ammoniak bewirkt. Reines Ammoniak verschafft man sich dadurch, daß man ein mit Waser gefülltes Platingefäß neben konz. Ammoniak unter eine Glasglocke stellt. Der mit heißem Wasser gewaschene Niederschlag wird nach dem Trocknen schwach geglüht und als Eisenoxyd gewogen, das durch mäßig verdünnte Schwefelsäure (1:1) leicht wieder entfernt werden kann.

10. Kalium.

Chlorkalium wird in einem Tropfen mit Salzsäure schwach angesäuertem Wasser gelöst. Zu der klaren Lösung werden einige Tropfen wasserfreier Alkohol und Äther hinzugefügt; das Kalium wird mit einer konzentrierten Lösung von Platinchloridchlorwasserstoff gefällt. Die Konzentration der Reagenzien ist die übliche (vgl. z. B. Rose, Handbuch der analytischen Chemie, 6. Aufl., II., S. 11). Nach einigem Stehen wird filtriert und mit der vorgeschriebenen (l. c.) Flüssigkeit gewaschen, bis das Filtrat farblos abläuft. Nach dem Trocknen bei ungefähr 130° wird gewogen und aus der Menge des Kaliumplatinchlorids das Kalium berechnet. Die Entfernung der anhaftenden Niederschlagsmengen gelingt leicht durch Waschen mit heißem Wasser.

11. Kieselsäure.

Die feingepulverte Substanz, z. B. reiner Quarzsand, wird in einem kleinen Platintiegel mittels Soda oder Borsäureanhydrid aufgeschlossen und nach dem Auflösen in Salzsäure gleich im Tiegelchen zur Trocknis eingedampft. Nach dem Befeuchten des Rückstandes mit starker Salzsäure und etwa 10 Minuten langem Stehen wird etwas Wasser hinzugefügt und filtriert. Wurde Borsäureanhydrid zur Aufschließung genommen, so wird mit Methylalkohol und Essigsäure alles Bor als Borsäure-Methylester verjagt und dann wie oben verfahren. Das Filtrat wird nochmals eingedampft, in Salzsäure aufgenommen, der Rückstand in das gleiche, mittlerweile zur Verminderung der Löslichkeit der Kieselsäure stark geglühte Filterschälchen filtriert und nochmals am Platinblech heftig geglüht. Bei Benützung der Kuhlmannwage wird das quantitative Abfiltrieren der Kieselsäure nicht nötig sein, da etwa zurückgebliebene Spuren davon beim Wiederwägen des austarierten Platintiegels bestimmt und in Anrechnung gebracht werden können. Im übrigen kann das Aufschließen auch in einem der früher beschriebenen Schälchen, die mit den Filterschälchen austariert wurden, erfolgen.

Um die Reinheit der Kieselsäure zu prüfen, wird mittels Flußsäure bis zur Gewichtskonstanz abgedampft. Auf die gleiche Art werden auch die Schälchen gereinigt.

12. Kobalt.

Kobaltammoniumsulfat wird in Wasser gelöst und ein Tropfen verdünnte Salzsäure hinzugefügt. Die warme Lösung wird tropfenweise mit einer Lösung von Nitrosobetanaphtol in 50proz. Essigsäure gefällt, filtriert und mit heißem Wasser gewaschen. Zuletzt läßt man einen Tropfen Oxalsäurelösung durchs Filter fließen und bringt überdies noch etwas Oxalsäure ins Schälchen. Nach dem Trocknen wird der Niederschlag zunächst schwach, dann stark erhitzt. Die Umwandlung in das metallische Kobalt geschieht durch Erhitzen der Schälchen im Wasserstoffstrom. Zu diesem Zweck werden sie einfach in eine schwer schmelzbare Röhre eingeschoben. Um das Ankleben der Schälchen am Glas zu vermeiden, benutzt man eine Unterlage aus Quarz oder Platinblech. Die Wiederherstellung der Fällungs- und Filterschälchen gelingt durch Auflösen des Kobalts in warmer Salpetersäure und längeres Waschen mit heißem Wasser.

Die beschriebene Fällung kann auch bei Gegenwart von Nickel vorgenommen werden.

13. Kupfer.

Die Lösung von metallischem Kupfer in verdünnter Salpetersäure wird erwärmt und das Kupfer durch tropfenweises Hinzufügen von Kalilauge gefällt. Nach einigem Stehen wird filtriert, der Niederschlag auf dem Platinblech getrocknet und bis zur Gewichtskonstanz geglüht. Nach dem Glühen muß nochmals kurz gewaschen werden, um die früher durch Absorptionskräfte noch festgehaltenen Spuren von Alkali wegzubringen (vgl. Barium).

14. Magnesium.

Ammoniummagnesiumsulfat wird in ein bis zwei Tropfen Wasser, das mit ganz wenig Salzsäure und Phenolphtalein versetzt wurde, aufgelöst. Nach Zusatz einiger Tropfen einer 5proz. Lösung von Natriumphosphat (Na_2HPO_4), läßt man in die warme Lösung tropfenweise Ammoniak bis zur bleibenden Rotfärbung einfallen, fügt noch einen Überschuß von 2—3 Tropfen Ammoniak hinzu und filtriert nach etwa halbstündigem

Stehen. Das Glühen des Niederschlags geschieht am besten in einem kleinen Heraeusschen Muffelofen oder wohl auch auf dem Platinblech mit einem rauschenden Brenner. Ist der Niederschlag nach dem Glühen nicht weiß, so wird das Schälchen eine Weile in eine Salpetersäureatmosphäre gebracht und nochmals geglüht. Das Filter- und Fällungsschälchen befreit man durch längeres Waschen mit warmer konzentrierter Salpetersäure von den mechanisch nicht entfernbaren Resten des Niederschlags.

15. Mangan.

In Wasser gelöstes Mangansulfat wird mit Ammoniak alkalisch gemacht und mit Schwefelammon gefällt. Auch hier empfiehlt es sich wie beim Zink (vgl. dieses), der Lösung vor der Fällung etwas Sublimat zuzusetzen. Der Niederschlag wird bei Anwendung dieses Kunstgriffs in viel leichter filtrierbarer Form erhalten. Er wird mit schwefelammonhaltigem Wasser gewaschen, durch Glühen auf dem Platinblech in Manganoxyduloxyd (Mn_3O_4) übergeführt und als solches gewogen. Die Schälchen werden durch Schmelzen mit Soda und Salpeter gereinigt.

16. Nickel.

Ein Kriställchen eines reinen Nickelsalzes wird nach dem Lösen in der Siedehitze mit einem Überschuß einer alkoholischen Lösung von Dimethylglyoxim versetzt. Die Fällung wird erst nach dem Hinzufügen von Ammoniak bis zum auftretenden Ammoniakgeruch vollständig. Der Niederschlag wird mit heißem Wasser gewaschen und zwischen 110 und 120° bis zum konstanten Gewicht getrocknet. Da das Reagens in ziemlich verdünnter, etwa 1proz. Lösung zur Anwendung gelangt, sollen die Fällungsschälchen nicht zu klein sein. In diesem Fall wählt man, sofern man mit der Nernstwage arbeitet, Fällungsschälchen, die für sich austariert sind, oder verwendet die auf S. 45 beschriebenen Fällungsröhrchen. Da das Nickeloxim 20,31 % Nickel enthält, so ist, wenn a die angewandte Substanz, p die Menge des Nickeloxims bedeutet, $\frac{p \cdot 20,31}{a}$ = Prozent Nickel. Der Niederschlag ist in warmer konzentrierter Salpetersäure vollkommen löslich. (Näheres über diese Bestimmung siehe Treadwell, Lehrbuch der analytischen Chemie II., 5. Aufl., S. 108).

17. Phosphorsäure.

Natriumphosphat wird in einem Tropfen Wasser gelöst, ein Tropfen eines Gemisches von 33proz. Ammonnitrat und etwas Salpetersäure hinzugefügt und erwärmt. Sodann wird tropfenweise mit einer frischen 10proz. Ammoniummolybdatlösung gefällt und nach halbstündigem Stehen filtriert. Der mit 2 Tropfen Waschflüssigkeit (bestehend aus 5 Teilen Ammonnitrat und 4 Teilen konzentrierter Salpetersäure auf 100 Teile Wasser) behandelte Niederschlag wird in warmem Ammoniak im Filterschälchen gelöst und in ein weiteres Fällungsgefäß, das unter die Filtrierkapillare gestellt wird, oder auch in ein Fällungsröhrchen gewaschen. Man kann die ammoniakalische Lösung auch in ein gewöhnliches Schälchen abtropfen lassen, dort auf ein kleines Volumen eindampfen und dann erst in das eigentliche Fällungsschälchen überspülen. In die Lösung kommen noch eine Spur Ammonnitrat und Ammonmolybdat, sodann ein Tropfen heißer 25proz. Salpetersäure. Nach Absetzen des Niederschlags wird er abfiltriert und bei 160—170° getrocknet. Die Methode ist bei Treadwell, Lehrbuch der analytischen Chemie II, 5. Aufl., S. 362, genau beschrieben. Der Faktor zur Berechnung des Gehalts an P_2O_5 ist 0,03753.

18. Quecksilber.

Sublimat wird in Wasser gelöst, schwach angesäuert und mit einigen Tropfen Schwefelwasserstoffwassers gefällt. Nach einigem Stehen wird filtriert, zuerst mit schwefelwasserstoffhaltigem, dann mit reinem Wasser gewaschen und zwischen 110 und 120° getrocknet. Hat man Ursache zur Annahme von Schwefel im Niederschlag, so wird vor dem Trocknen das Wasser zunächst durch einen Tropfen Alkohol verdrängt, dann der Schwefel durch mehrere Tropfen rückstandfreien Schwefelkohlenstoff weggewaschen, dieser durch Alkohol verdrängt und dann erst bei der angegebenen Temperatur getrocknet.

19. Salpetersäure.

Die Bestimmung wird durch Fällung als Nitronnitrat vorgenommen. Wegen der nötigen Kühlung verwendet man am besten Fällungsröhrchen, die man in Schnee oder Eiswasser stellt. Die Fällung der verdünnten, mit einer Spur Schwefelsäure versetzten Lösung mit dem Reagens (Nitronazetatlösung) geschieht bei Siedehitze. Nitronazetat erhält man durch Lösung von 10 g Nitron (Lieferant: z. B. Merck in Darmstadt) in 100 ccm 5proz. Essigsäure. Die Lösung hält sich im Dunkeln sehr lange. Nach etwa einstündigem Stehen in Eiswasser filtriert man ab und wäscht mit eisgekühltem Wasser, das man tropfenweise absaugt; es genügen dazu 5—10 Tropfen. Der Niederschlag wird bei 110° getrocknet und gewogen. Die Prozente NO_3 sind gleich $16,5277 \cdot \frac{p}{a}$, wobei p die Menge Nitronnitrat und a das Gewicht der angewandten Substanz bedeuten. Die Reinigung der Schälchen erfolgt durch Behandeln mit warmer konzentrierter Salpetersäure oder durch Ausglühen.

20. Salzsäure.

Die schwach salpetersaure Lösung von Chlornatrium wird mit Silbernitrat gefällt und kurze Zeit auf dem Wasserbad erwärmt. Nach dem Filtrieren wird mit einigen Tropfen salpetersäurehaltigem Wasser gewaschen. Der Niederschlag wird bei etwa 130° bis zum konstanten Gewicht getrocknet und als Chlorsilber gewogen. Durch längeres Liegen in konzentriertem Ammoniak und nachherigem gründlichen Waschen, zuerst mit heißem Wasser, dann mit Salpetersäure, werden die Schälchen wieder gebrauchsfertig gemacht. Der Chlorsilberniederschlag soll vor der Einwirkung des natürlichen Lichtes möglichst geschützt werden.

21. Schwefelsäure.

Die schwach angesäuerte Lösung von Ammonsulfat wird vorsichtig erwärmt und mit einer ebenfalls erhitzten, ziemlich verdünnten Lösung von Bariumchlorid tropfenweise gefällt. Nach etwa einstündigem Erwärmen auf dem Wasserbad, wobei das verdampfende Wasser durch Hinzufügen heißen Wassers ersetzt wird, filtriert man ab. Das

Filter muß sehr dicht sein und darf nicht zu rasch filtrieren, wenn das Filtrat klar sein soll. Nach dem Trocknen werden die Schälchen auf dem Platinblech schwach geglüht, nochmals mit einigen Tropfen heißen Wassers gewaschen (vgl. Barium) und nach neuerlichem Trocknen und Glühen als Bariumsulfat gewogen. Über die Reinigung der Schälchen vgl. Barium.

22. Silber.

Ein Stückchen Silberdraht wird in verdünnter Salpetersäure gelöst und die warme Lösung mit einigen Tropfen verdünnter Salzsäure gefällt. Nach einigem Stehen auf dem Wasserbad wird abfiltriert, mit heißem, salpetersäurehaltigem Wasser gewaschen, bis ein von der Filtrierkapillare abfallender Tropfen keine Chlorreaktion mehr gibt, und dann bei ungefähr 130° bis zum konstanten Gewicht getrocknet. Über die Reinigung der Schälchen vgl. Salzsäure.

23. Strontium.

Die Salze werden in einigen Tropfen Salzsäure bezw. Wasser gelöst und nach dem Versetzen mit etwas Ammoniak mit Ammonkarbonat gefällt. Nach dem Absetzen des Niederschlags wird durch einen weiteren Tropfen des Fällungsmittels die Vollständigkeit der Fällung kontrolliert. Da der Niederschlag sehr feinkörnig ist, muß mit besonderer Sorgfalt filtriert werden. Am besten ist es vielleicht, zuerst einige Tropfen Wasser auf das Filterschälchen zu bringen, bis sich die Kapillare damit gefüllt hat, sodann den Aspirator zuschalten und das Strontiumkarbonat zu filtrieren. Der Niederschlag wird mit ammoniakhaltigem Wasser gewaschen und nach dem Trocknen auf dem Platinblech bis zur Gewichtskonstanz ganz schwach geglüht. Die Schälchen können durch Waschen mit verdünnten Säuren rasch und vollständig gereinigt werden.

24. Wismut.

Die salpetersaure Lösung von Wismutoxyd wird mit Ammoniak nahezu neutralisiert und nach Versetzen mit einem Tropfen Salmiaklösung mit Wasser gefällt, nach dem Absetzen filtriert, bei 100° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und als Wismutoxychlorid ($BiOCl$) gewogen. Zur Fällung des Wismuts mit Wasser ist die Anwendung größerer Fällungsschälchen oder der Fällungsröhrchen zu empfehlen. Das Wismutoxychlorid ist in Säuren leicht löslich.

25. Zink.

Die schwefelsaure Lösung eines Körnchens metallischen Zinks wird mit Ammoniak alkalisch gemacht, mit Essigsäure neutralisiert oder schwach sauer gemacht und nach vorherigem Zusatz eines Tropfens einer verdünnten reinen Sublimatlösung (wodurch der Niederschlag leichter filtrierbar wird) durch Schwefelwasserstoffwasser gefällt. Nach einigem Stehen wird filtriert und mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser gewaschen. Der Niederschlag wird nach dem Trocknen auf dem Platinblech bis zur Gewichtskonstanz geglüht und als Zinkoxyd (ZnO) gewogen. Um die Umwandlung ins Oxyd zu beschleunigen, hängt man die Schälchen vor dem Erhitzen kurze Zeit in eine salpetersäurehaltige Atmosphäre. Man reinigt sie durch Waschen mit warmen verdünnten Säuren.

26. Zinn.

Die schwach salzsaure Lösung des Zinnchlorids wird mit überschüssigem Ammonnitrat gefällt, längere Zeit erwärmt, filtriert und mit ammonnitrathaltigem Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen wird der Niederschlag längere Zeit auf dem Platinblech ziemlich stark geglüht und als Zinnsäure (SnO_2) gewogen. Die Schälchen werden durch wiederholtes Glühen mit Salmiak gereinigt.

Sechstes Kapitel.

Andere mikrochemische Methoden.

In diesem Kapitel sollen die maßanalytischen und polarimetrischen Methoden sowie die Mikrogasanalyse besprochen werden. Mikrokolorimetrische Versuche liegen bisher noch nicht vor; es ist jedoch augenscheinlich, daß man die üblichen kolorimetrischen Methoden unter Zuhilfenahme der koloriskopischen Kapillare (s. S. 15) auch kleinen Flüssigkeitsmengen anpassen könnte. Ein weiteres Mittel zur Bestimmung kleinster Stoffmengen liegt in der Leitfähigkeitsbestimmung von Lösungen vor. Eine diesbezügliche systematische Untersuchung mit kleinen Flüssigkeitsmengen ist noch nicht unternommen worden; sie dürfte jedoch nicht erfolglos sein.

I. Mikromaßanalyse.

Bei der titrimetrischen Bestimmung geringer Stoffmengen kommt der in Abb. 26 dargestellte Apparat zur Anwendung. R ist das kugelförmige Reaktionsgefäß von etwa 20 ccm Inhalt, in dem die Titration ausgeführt wird. In R münden vier Röhren: a und b sind die beiden Büretten, die zur Aufnahme der anzuwendenden Lösungen dienen und bei einer inneren Weite von 0,35 cm eine Länge von etwa 40 cm besitzen; c ist eine mit einem Glasstopfen verschließbare Röhre, durch die die zu untersuchende Probe in die Kugel gebracht wird, um hier gelöst zu werden; durch das Rohr d, das mit einem gutschließenden Glashahn versehen ist, kann das Reaktionsgefäß entleert werden. Alle drei Hähne sollen möglichst nahe an der Kugel angebracht und sehr gut eingeschliffen sein; sie können mit einer Spur Vaselin leicht eingefettet werden.

Diese Doppelbürette wird an einer Holzleiste befestigt und mit einer Schnur an einem

Stativ so aufgehängt, daß sie jederzeit leicht herabgenommen werden kann. Um den Apparat zu schütteln, was besonders bei der Titration mit Jodeosin nötig ist, faßt man ihn an der hölzernen Querleiste und an der Ausflußröhre d.

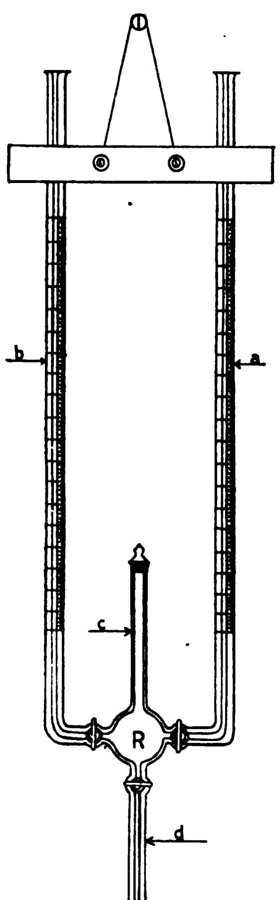


Abb. 26. Apparat zur Anwendung der maßanalytischen Methoden in der Mikrochemie.

Der Inhalt jeder Bürette beträgt 3 ccm; da jeder Kubikzentimeter in 100 Teile geteilt ist, so gelingt es unter Vermeidung des parallaktischen Fehlers (vgl. darüber z. B. Treadwell, Lehrbuch der analytischen Chemie, 4. Aufl., S. 408), allenfalls unter Anwendung einer Lupe, noch 0,001 bis 0,002 cm^3 abzuschätzen.

Als Titerflüssigkeiten dienen gewöhnlich $^1/_{100}$ Normallösungen. Man füllt sie mit fein ausgezogenen Pipetten in die Büretten. Bei den Bestimmungen läßt man die Titerlösungen immer langsam ausfließen und liest den Flüssigkeitsstand stets erst nach erfolgter Konstanz des Meniskus ab. Den gleichen Vorgang hat man auch bei der unerläßlichen Prüfung der Büretten auf ihre richtige Kalibrierung zu beobachten.

Bei sehr vorsichtigem und langsamem Öffnen der Hähne kann man Flüssigkeitsmengen in die Kugel eintreten lassen, deren untere Grenze mit der Ablesegrenze zusammenfällt.

Zur Reinigung des Apparates kann Seifenwasser oder Chromsäuremischung dienen; auch konzentrierte Essigsäure eignet sich vorzüglich. Es ist selbstverständlich, daß der Apparat zur Erreichung guter Resultate stets gut gereinigt sein muß.

Das Einwägen der Substanz geschieht mit der Nernstschen Mikrowage oder der kleinen Kuhlmannschen Analysenwage.

Im folgenden sollen die alkalimetrischen Bestimmungen einschließlich der Kjedahlschen Stickstoffbestimmung in organischen Substanzen, ferner jodometrische Bestimmungen und Fällungsanalysen besprochen werden. Selbstverständlich soll dadurch das weite Anwendungsgebiet der Mikromaßanalyse nur angedeutet werden. Schließlich wird noch die kapillartitrimetrische Methode kurz beschrieben.

A. Alkalimetrie.

Zur Titration können Zehntel- oder Hundertstelnormallösungen von Säure und Lauge verwendet werden. Sind die Apparate aus widerstandsfähigem Glas verfertigt, so sind Lackmus oder Methylrot (Ber. d. Deutsch. Chem. Ges., Bd. 41, S. 3905) empfehlenswerte Indikatoren. In diesem Falle muß die Kohlensäure durch Auskochen mit einer elektrisch (zur Vermeidung elektrolytischer Nebenerscheinungen mit Wechselstrom) geheizten Platinspirale entfernt werden. Ein Indikator, dessen Farbenumschlag auch bei Gegenwart von Kohlensäure scharf ist und der auch beim Arbeiten mit gewöhnlichen Glassorten verwendet werden kann, ist das Jodeosin in der Form, wie es Mylius und Förster (Ber. der Deutsch. Chem. Ges., Bd. 24, S. 1482) in die analytische Praxis eingeführt haben. Danach werden 2 mg gereinigtes Jodeosin in 1 l neutralem, wasserhaltigem Äther gelöst. Von dieser Lösung werden für jede Titration ungefähr 2 ccm verwendet. Der Farbenumschlag — farblos nach rosa — tritt schon bei einem Zusatz von 0,001 bis 0,002 ccm Lauge (Hundertstelnormallösung) ein. Man beendet die Titration in der Regel mit Lauge und zieht die für den Umschlag nötige Menge von 0,002 ccm ab. Der Fehler bei jeder einzelnen Bestimmung beträgt bei Anwendung von $^1/_{100}$ Normalnatronlauge nicht mehr als 0,002 ccm, d. i. ungefähr 0,0006 mg Na_2O, ist also von derselben Größenordnung wie die Fehler der Mikrowage, die auch hier neben der Kuhlmannschen Wage besonders zum Abwägen geringer Substanzmengen (1 mg und darunter) fast unentbehrlich ist. Mittels der oben beschriebenen Titriervorrichtung lassen sich alle alkalimetrischen Bestimmungen rasch und sicher durchführen. Eine Bestimmung sei hier wegen ihrer von den übrigen Methoden etwas abweichenden Ausführungsweise und wegen ihrer Wichtig-

keit zur Bestimmung des Stickstoffs in organischen Substanzen näher beschrieben, und zwar:

Die Bestimmung des Stickstoffs als Ammoniak. Um beispielsweise den Stickstoff im Salmiak zu bestimmen, löst man eine geringe Substanzmenge, die man auf der Nernstschen Mikrowage, oder, wenn es einige Milligramm sind, auch auf der Kuhlmannschen kleinen Wage gewogen hat, in einem Erlenmeyerschen Kolben von etwa 100 ccm Inhalt in etwa 15 ccm Wasser auf. Nach ein. An dem absteigenden Knie ist ein kleiner Kühler angebracht. Vor beendeter Destillation wird der Titrierapparat soweit gesenkt, daß die Platin- oder Porzellanröhre nicht mehr eintaucht. Nach dem Abspülen der letzteren mit einigen Tropfen Wasser wird der Titrierapparat entfernt und der Säureüberschuß mit Lauge zurücktitriert.

Zur Bestimmung des Stickstoffs in organischen Substanzen bedient man sich einer Modifikation des bekannten

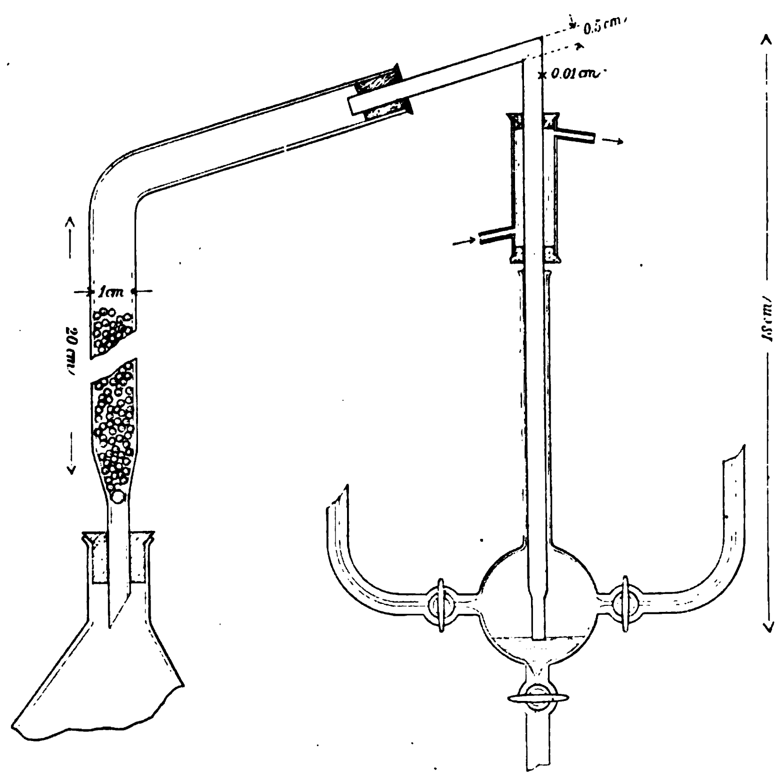


Abb 27. Apparat zur Bestimmung des Stickstoffs als Ammoniak.

Zugabe von einigen Kubikzentimetern 1:6 verdünnter Natronlauge und eines Stückchens Zink wird der Kolben mit einer unter einem stumpfen Winkel gebogenen Glasröhre, die zur Hälfte mit Porzellanschrot gefüllt ist, verbunden und langsam erwärmt. Sobald etwa 10 ccm überdestilliert sind, ist auch das ganze Ammoniak übergetrieben. Die ganze Versuchsanordnung ist aus der Abb. 27 unmittelbar verständlich. Die zweite, mit dem andern Ende der mit Porzellanschrot halb angefüllten Glasröhre durch einen Stopfen verbundene Röhre ist aus Platin oder wohl auch aus widerstandsfähigem Glas oder Porzellan; sie taucht in die vorgelegte Säure in der Kugel Kjeldahlschen Verfahrens. Man wägt die zu untersuchende Substanz in eine Proberöhre, in die noch 1 ccm konzentrierte Schwefelsäure, ein Körnchen Kaliumsulfat und ein Tropfen Quecksilber gebracht werden. Hierauf wird das Röhrchen in schiefer Lage und mit einer gestielten Glaskugel lose verschlossen und über einer kleinen Flamme solange erhitzt, bis die Flüssigkeit farblos geworden ist. Das Erhitzen dauert nicht über eine Stunde. Wenn der Inhalt des Röhrchens erkaltet ist, wird er in den 100 ccm Erlenmeyer-Kolben gespült, vorsichtig mit 10 ccm Natronlauge (1:6) versetzt, nach dem Hinzufügen eines Körnchens Zink und einiger Tropfen Natriumsulfidlösung in der

oben angegebenen Weise destilliert und maßanalytisch bestimmt. Da die Reagenzien in der Regel selbst nicht stickstoffrei sind, muß deren Stickstoffgehalt durch blinde Versuche ermittelt und bei der Berechnung der Analyse berücksichtigt werden. Er beträgt im Mittel 0,015 mg.

Die Beschreibung einer weiteren von Pregl angegebenen Methode würde hier zu weit führen. Die Originalarbeit ist im Literaturverzeichnis angeführt.

B. Jodometrie.

Die Titrationen werden gewöhnlich mit $^{1}/_{100}$ Normallösungen vorgenommen. Das Einfetten der Glashähne an den Büretten geschieht mit einem Fett, das vorher mit einer Jodlösung von gleicher Konzentration behandelt wurde. Da die Empfindlichkeit des Farbenumschlags von der Qualität der verwendeten Jodstärke abhängig ist, so wird man darauf besonders zu achten haben. Sehr zu empfehlen ist z. B. die nach Zulkowsky (Ber. d. Deutsch. Chem. Ges., Bd. 13, S. 1395) angefertigte wasserlösliche Stärke. Der Umschlag wird bei Beachtung gewisser Vorsichtsmaßregeln beim Ablesen (vgl. Treadwell, Quantitative Analyse, S. 502) schon durch 0,002 ccm der verwendeten Flüssigkeiten von der angegebenen Konzentration hervorgebracht.

Zur Titration der arsenigen Säure (Titerbestimmung) wird Arsentrioxyd, das durch Umkristallisieren und darauffolgende Sublimation gereinigt wurde, in der Kugel in einigen Tropfen Lauge gelöst. Nach der Neutralisation mit Salzsäure werden einige Kubikzentimeter 5%iger, mit Kohlensäure gesättigter Lösung von doppeltkohlensaurem Natrium hinzugefügt und titriert. Den durch die vorhandene Salzmenge verursachten Mehrverbrauch an Jod ermittelt man durch einen blinden Versuch; er beträgt einige tausendstel Kubikzentimeter.

C. Fällungsanalysen.

Von den vielen Fällen, in denen man die mikromaßanalytische Methode anwenden kann, sei hier eine Chlorbestimmung nach Volhard näher beschrieben. Man löst die chlorhaltige Substanz (z. B. Kochsalz) in der Kugel in wenig Wasser auf und versetzt die Lösung mit einem kleinen Überschuß einer $^{1}/_{100}$ Normalsilbernitratlösung. Sodann fügt man einige Tropfen einer mit einigen Tropfen Salpetersäure versetzten Eisenammoniumalaunlösung hinzu und titriert den Überschuß mit $^{1}/_{100}$ Normalrhodanammoniumlösung zurück. Selbstverständlich kann auf diesem Wege auch die Bestimmung der Halogene in organischen Substanzen (nachdem deren Zerstörung und die Bindung der Halogene an Alkali vorausgegangen ist) vorgenommen werden.

D. Die kapillartitrimetrische Methode.

Über Kapillaranalyse ist bereits im qualitativen Teil einiges mitgeteilt worden (s. S. 18). Diese Methode befähigt uns, auch quantitative Versuche durchzuführen. Das Verfahren gründet sich darauf, daß eine durch den zu bestimmenden Stoff herbeigeführte Änderung in der Kapillarität, oder in unserm Fall der Tropfenzahl, durch „Entgiftung" mittels eines geeigneten Reagens wieder rückgängig gemacht werden kann. Ein Beispiel möge das Gesagte erläutern: 10 ccm einer 0,2%igen Nachtblaulösung, deren Tropfenzahl 58,2 beträgt, werden mit 10 Tropfen $^{1}/_{40}$ äquivalenter Sublimatlösung versetzt. Dadurch sinkt die Tropfenzahl auf 45,5. Nun wird tropfenweise $^{1}/_{20}$ äquivalente Jodkaliumlösung hinzugefügt. Die Wirkung auf die Tropfenzahl ist aus der nachstehenden Tabelle ersichtlich:

Tropfen Jodkalium . .	1	2	3	4	5	6	7	8	10
Tropfenzahl	46,2	46,1	48,25	52,05	54,2	54,3	51,05	50,2	49,9

1 Tropfen einer $^{1}/_{40}$ äquivalenten Sublimatlösung entspricht sehr angenähert 0,09 qcm. Das gleiche gilt von der $^{1}/_{20}$ äquivalenten Jodkaliumlösung. Für die meisten Fälle genügt die bequeme Verwendung einfacher Tropfgläser. Wo es aber auf besondere Genauigkeit ankommt, wird man sich sehr feiner Pipetten bedienen müssen.

Aus der obigen Tabelle ist zu entnehmen, daß die Entgiftung des Systems Nachtblau bei einem Zusatz von 5—6 Tropfen Jodkaliumlösung ihr Maximum erreicht, und daß sich von da ab der vergiftende Einfluß des überschüssigen Jodkaliums geltend macht. Die Entgiftung kann nicht vollständig sein, da bei der Wechselwirkung von Sublimat und Jodkalium, die sich in völlig durchsichtiger Lösung vollzieht, eine entsprechende Menge Chlorkalium frei wird, das die Tropfenzahl des Nachtblaus ebenfalls etwas herabdrückt.

Man ist also in der Lage, Schwermetalle, wie Quecksilber, Silber, Kadmium, Blei usw.,

ferner Anionen, wie Chlor, Brom, Jod, Schwefel und viele andere noch in Gegenwart zahlreicher indifferenter Stoffe in Mengen von einigen tausendstel Milligramm in höchst einfacher Weise tropf- oder maßanalytisch zu bestimmen.

Um Alkaloide titrimetrisch zu bestimmen, bedient man sich des Systems Wollviolett und „entgiftet" mit Tannin. Die Lösungen bleiben, wenn sie hinreichend verdünnt sind, völlig durchsichtig; die Fällungen sind von ultramikroskopischer oder mikroskopischer Feinheit, also dem unbewaffneten Auge nicht sichtbar.

Im nachfolgenden seien zwei Beispiele von Alkaloidtitrationen angeführt:

(a.)

10 ccm 0,2%iger Wollviolettlösung	Tropfenzahl	55,65
Dazu 1 Tropfen (= 0,075 ccm) 2%iger Kokainlösung	„	64,8
„ 1 „ (= 0,09 ccm) 0,4%iger Tanninlösung	„	63,7
„ 2 „ „ „	„	63,2
„ 5 „ „ „	„	61,9
„ 10 „ „ „	„	60,6
„ weitere 5 Tropfen 2%iger Tanninlösung	„	58,2
„ „ 15 „ „ „	„	55,4

(b.)

10 ccm 0,2%iger Wollviolettlösung	Tropfenzahl	55,65
Dazu 1 Tropfen (=0,09 ccm) 0,01%iger Aconitinchlorhydratlösung	„	55,95
„ 2 „ „ „ „	„	56,2
„ 4 „ „ „ „	„	56,65
„ 10 „ „ „ „	„	58,0
„ 20 „ „ „ „	„	60,2
Zu der Lösung mit der Tropfenzahl 60,2 werden nun zugesetzt:		
2 Tropfen 0,01%iger Tanninlösung	„	59,9
weitere 5 „ „ „	„	59,5
„ 20 „ „ „	„	58,4
„ 40 „ „ „	„	56,95
„ 70 „ „ „	„	56,0

Man ersieht, daß man mit Hilfe dieser pharmakologisch wie biologisch sehr bemerkenswerten „Entgiftungsmethode" Alkaloidmengen feststellen kann, die nach den üblichen Fällungsmethoden nicht mehr gut bestimmbar wären.

II. Mikropolarimetrie.

Zur polarimetrischen Untersuchung kleiner Flüssigkeitsmengen dienen Kapillaren aus schwarzem Glas. Die Länge dieser Röhrchen, die an beiden Enden glatt poliert sein müssen, beträgt 5 oder 10 cm. Gewöhnlich wird man die 5 cm-Kapillare benützen, weil sie leichter zu füllen ist und weil wegen der kürzeren Schicht auch eine gewöhnliche Natriumflamme als Lichtquelle dienen kann. Bei schwach drehenden Stoffen wird man sich der langen Kapillare bedienen müssen. Der innere Durchmesser der Röhren kann z. B. 0,4 bis 0,5 mm betragen. Engere Kapillaren sind wegen der schwierigeren Füllung und des zu kleinen Gesichtskreises, der eine genaue Beurteilung im Polarimeter erschwert, nicht empfehlenswert.

Um die polarimetrischen Kapillaren bequem handhaben zu können, werden sie mit kurzen Schlauchstücken in einem weiteren „Schutzrohr" befestigt, wie es Abb. 28 zeigt. Das Schutzrohr muß so gewählt werden, daß das damit armierte Röhrchen möglichst genau in die vorhandenen großen, zur Aufnahme der Flüssigkeit bestimmten Polarisationsröhren hineinpaßt (Abb. 29). Diese Angaben beziehen sich auf ein Wildsches Strobometer; bei Verwendung anderer Polarisationsapparate wird man die Kapillaren entsprechend anders adjustieren müssen.

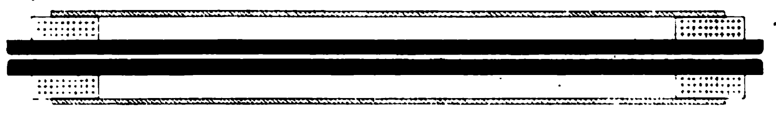


Abb. 28. Mit Schutzrohr versehene Mikropolarisationskapillare.

Das Füllen der Kapillaren geschieht in der Weise, daß man sie, um Erwärmungen durch Berührung hintanzuhalten, in ein kleines Stativ einspannt, die zu untersuchende Flüssigkeit etwa aus einer feinen Pipette in das schwach geneigte Rohr hineinfließen läßt und

sodann die beiden Enden mit kleinen Deckgläschen verschließt. Die letztere Manipulation bereitet keine Schwierigkeiten, wenn man etwa in folgender Weise verfährt: Sobald am untern Ende der Kapillare die Flüssigkeit erscheint, wird das mittels einer Pinzette gehaltene Deckgläschen (oder Bruchstückchen eines gewöhnlichen Deckglases) angelegt und losgelassen. Hierauf wird die Kapillare umgedreht, so daß das Deckgläschen nach oben kommt. Die Flüssigkeit in der Kapillare fließt nach dem untern Ende, bis das zunächst schwimmende Deckgläschen sich an der oberen Mündung der Kapillare anlegt. Sodann legt man an den unten schwach hervortretenden Tropfen in gleicher Weise wie früher ein zweites Deckgläschen an, das an der Oberfläche der Flüssigkeit sofort haften bleibt. Wenn man nun mit einem Filtrierpapier die überschüssige Flüssigkeit vorsichtig aufsaugt, so legt sich auch das zweite Deckgläschen vor die Mündung der Kapillare und verschließt sie. In diesem Zustand läßt sich die Kapillare genügend lange aufbewahren, ohne daß man befürchten muß, daß die Flüssigkeit ausrinnen oder verdunsten könnte. Für Dauerpräparate würde sich ein Überstreichen der Deckgläschen mit Kollodiumlösung oder dergleichen empfehlen.

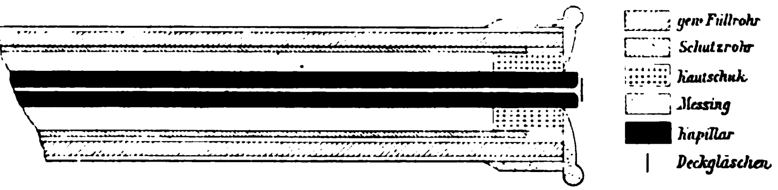


Abb. 29. Die in das gewöhnliche (große) Polarisationsrohr des Wildschen Polaristrobometers eingeschobene Kapillare.

Es kommt mitunter vor, daß beim Füllen der Kapillare Luftbläschen hineingelangen, die sehr störend wirken. Um sie zu entfernen, führt man einen sehr dünnen Platindraht ein und bewegt ihn einige Male hin und her. Zur Ausführung der Bestimmung wird die Kapillare in das sonst zur Aufnahme der Flüssigkeit bestimmte Polarisationsrohr eingeschoben, in den Apparat eingesetzt (Abb. 29) und an das dem Auge näher liegende Ende gebracht.

Als Lichtquelle kann bei den 5 cm-Röhren noch gewöhnliches Natriumlicht verwendet werden. Um solches Licht zu erhalten, befestigt man eine Sodaperle in dem mit rauschender Flamme brennenden Bunsenbrenner oder benützt einen eigenen sogen. Spektralbrenner (vgl. Apparatverzeichnis auf S. 69). Bei den längeren Kapillaren dient elektrisches Bogen- oder Nernstlicht als Lichtquelle. Es genügt z. B. das Licht einer 6 Ampere-Bogenlampe, das durch rotes Glas filtriert wurde.

Wie zahlreiche Versuche gezeigt haben, stehen die mit den Kapillaren vorgenommenen Messungen den mit der gewöhnlichen Röhre erhaltenen an Genauigkeit in keiner Weise nach. Vergleicht man dabei die Volumina der Kapillaren, z. B. der 10 cm langen, die 12 bis 17 cmm Flüssigkeit faßt, mit dem Inhalt des gewöhnlichen großen Rohres von 10 cm Länge, so ergibt sich der Vorteil der Kapillaren für kleine Flüssigkeitsmengen von selbst. Man kann nach der beschriebenen Methode noch mit Flüssigkeitsmengen polarimetrische Versuche anstellen, die zur Ausführung einer Elementaranalyse nicht entfernt ausreichen würden.

Da bei polarimetrischen Versuchen auch das spezifische Gewicht der zu untersuchenden Substanz oft eine wesentliche Rolle spielt, sei im nachfolgenden das Wichtigste über dessen Bestimmung bei kleinen Flüssigkeitsmengen gesagt. Genaueres möge man aus der einschlägigen Literatur (vgl. Literaturverzeichnis auf S. 68) entnehmen.

Die Flüssigkeit, deren spezifisches Gewicht bestimmt werden soll, wird in einen pipettenartigen, in horizontaler Lage an einem Drahtbügelchen an der Nernstschen Mikrowage aufhängbaren Gefäß gewogen. Statt der Nernstwage kann man natürlich auch mit der kleinen Kuhlmannschen Analysenwage arbeiten. Um die Pipette zu füllen, wird sie mit einer Pinzette in ein mit Gummi ausgefüttertes Hahnrohr gesteckt (Abb. 30) und die Flüssigkeit vorsichtig eingesaugt, bis der Körper voll ist; die Kapillare saugt sich dann von selbst voll. Die Kapillaren, die an den Enden besonders fein ausgezogen sind, haben ein Lumen von einigen Hundertstel-Millimeter. Die Größe wird, sofern man nicht mit der Kuhlmannwage arbeitet, so bemessen, daß der Zeiger der Mikrowage fast über die ganze Skale

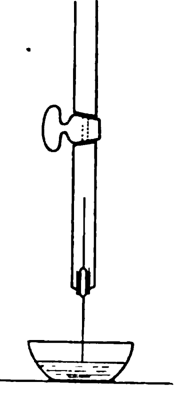


Abb. 30. Die Füllung der Pipette.

schlägt, wenn die Pipette mit der schwersten Flüssigkeit gefüllt ist. Wenn man spezifische Gewichte mit kleineren Intervallen bestimmen

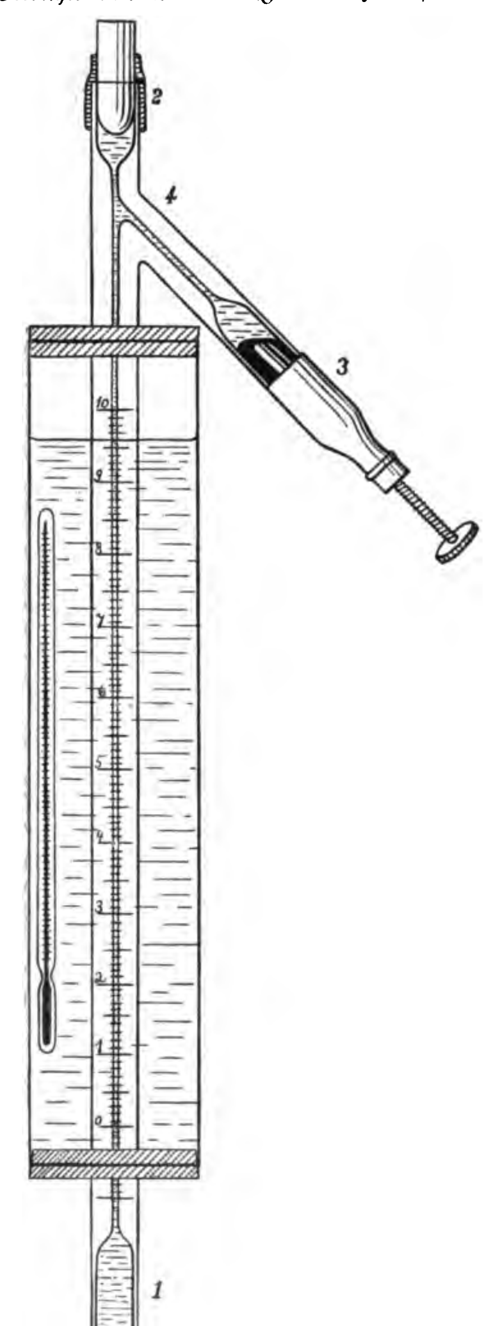


Abb. 31. Mikrogasbürette (Stellung 1).

will (z. B. Salzlösungen vom spez. Gewicht 1—1,3), so kann die Pipette und damit die Empfindlichkeit der Methode vergrößert werden, natürlich nur in den Grenzen der Tragfähigkeit der Mikrowage. Um zu jedem Skalenteil das entsprechende spezifische Gewicht zu finden, wird die Skala durch Wägung einiger Flüssigkeiten von bekannter Dichte geeicht und eine Kurve konstruiert, aus der man für jeden Skalenteil das zugehörige spezifische Gewicht ohne weiteres entnehmen kann.

Diese Methode leidet noch an einigen Mängeln. Beim Wägen von Flüssigkeiten, wie Äther, Schwefelkohlenstoff usw., ist es schwer, den Verlust, der durch die Verdunstung der betreffenden Flüssigkeit entsteht, zu verhindern. Das Aufsetzen dichtschließender Käppchen würde die Kapillare so beschweren, daß sie trotz leichtester Ausführung (Gewicht etwa 0,1 g) auf der Mikrowage nicht mehr gewogen werden könnte. Bei der Benützung der Kuhlmannschen Wage fällt diese Schwierigkeit allerdings weg, nur muß man hier, um noch genaue Resultate zu erhalten, mit etwas größeren Flüssigkeitsmengen arbeiten. Hat man es andererseits mit wäßrigen Lösungen zu tun, so fällt die Gefahr des Verdunstens zwar fast völlig fort, dafür bleibt jedoch an der Oberfläche des Glases beim Eintauchen Feuchtigkeit hängen, die, da es nicht gelingt, sie durch Abwischen völlig gleichmäßig zu entfernen, die Resultate merklich beeinflußt.

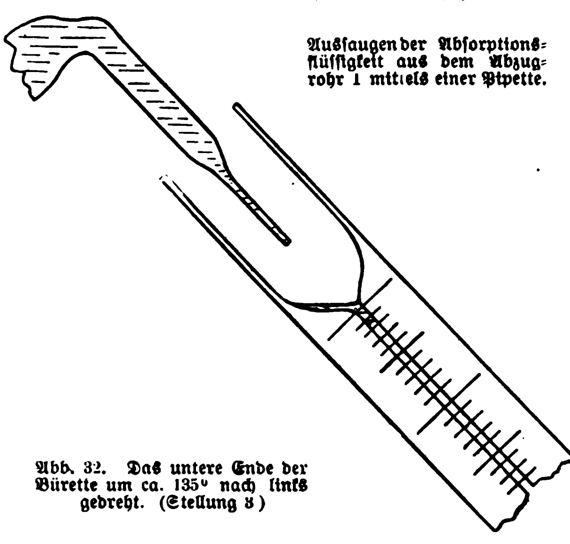
III. Mikrogasanalyse.

Zur Ausführung genauerer Mikroanalysen von Gasen (Sauerstoff, Kohlensäure, Stickstoff) bedient man sich eines eigens dazu hergestellten Apparates, der sowohl die genaue Messung des geringen Gasvolumens gestattet, als auch eine vollständige Absorption der betreffenden Gasart ermöglicht. Die Konstruktion dieser Mikrogasbürette ist aus Abb. 31 ersichtlich. Die Kapillarröhre hat einen Durchmesser von etwa $^1/_4$ mm und ist in Millimetergrade genau eingeteilt. Eine Längenausdehnung von 20 mm entspricht einem Volumen von ungefähr 1 ccm. Die Kapillare ist an beiden Enden zu einem Abzugsrohr erweitert. Während das obere Abzugsrohr (2), das mit einem Stöpsel geschlossen ist, nur dazu dient, das Instrument leichter reinigen zu können, ist das untere Abzugsrohr (1) der Raum, in dem die Gasabsorptionen nacheinander vor sich gehen. Der Inhalt der Röhre wird durch Drehung einer eisernen Schraube (3), die in Quecksilber läuft, langsam auf und ab bewegt.

Zum rascheren und vollständigeren Temperaturausgleich ist der in Grade eingeteilte Teil der Röhre von einem Wassermantel umgeben. Das Ganze ist mittels einer Klam-

mer an einem Stativ so befestigt, daß das Kühlwasser durch Drehung der Klammer um eine horizontale, zur Zeichnung senkrecht stehende Achse durchgemischt und so die Temperatur rasch ausgeglichen werden kann.

Zur Absorption der Kohlensäure dient eine durch Auflösen von 10 g Substanz in 5,5 ccm Wasser erhaltene, also fast gesättigte Lösung von Kaliumhydroxyd, während man zur Absorption des Sauerstoffs die gleiche aber noch mit Pyrogallussäure gesättigte (etwa 1 g auf 10 ccm) Lösung benützt. Bei diesen Flüssigkeiten ist der Fehler, der durch die Absorption neutraler Gase entstehen könnte, sehr klein.



Aussaugen der Absorptionsflüssigkeit aus dem Abzugrohr 1 mittels einer Pipette.

Abb. 32. Das untere Ende der Bürette um ca. 135° nach links gedreht. (Stellung 3)

Die Ausführung einer Mikrogasanalyse.

Nachdem man die Gasblase etwa 4 cm in die graduierte Röhre hinaufgepumpt hat, wird das Wasser im umgebenden Gefäß gemischt, das untere Ende der Blase auf Null gestellt, die Länge abgelesen und zugleich die Temperatur notiert. Das genaue Ablesen wird durch Zuhilfenahme einer Lupe bei möglichster Vermeidung des parallaktischen Fehlers vorgenommen.

Nun wird die Blase gegen das Ausgangsrohr (3) gebracht, das untere Ende des Apparats um etwa 135° nach links gedreht (Abb. 32 — Stellung 3), und die Flüssigkeit durch eine Pipette (2) aus dem Abzugrohr ausgesaugt. Im Abzugrohr soll möglichst wenig Flüssigkeit zurückbleiben. Nach dem Anfüllen des Rohres mit Kalihydrat wird der Apparat in die Stellung 2 (Abb. 33) gebracht, das heißt, mit dem unteren Ende um etwa 45° nach links geneigt, so daß die Blase in die in der Abbildung angedeutete Lage kommt

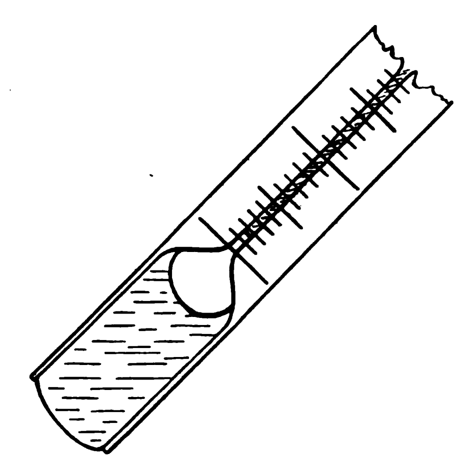


Abb. 33. Das untere Ende des Apparates um ca. 45° nach links gedreht; (Stellung 2.)

und sich einige Male vor- und rückwärts bewegt. Nach etwa einer halben Minute wird die Blase in die geteilte Röhre zurückgesaugt und die Lauge mit Wasser unter Zuhilfenahme einer Pipette (1) ausgewaschen. Nach dem Durchmischen des Wassers im umgebenden Gefäß, dadurch bewerkstelligt, daß der Apparat einen Augenblick in die Stellung 3 gebracht wird, bewegt man die Blase bei gleichzeitiger Stellung 1 auf Null, mißt ihre Länge und stellt auch die Temperatur fest.

Was soeben über die Absorption der Kohlensäure gesagt wurde, gilt in gleicher Weise für den Sauerstoff. Die dabei angewandte Absorptionsflüssigkeit nimmt alsbald eine dunkelbraune Farbe an, die nach vollendeter Absorption in Olivengrün übergeht. Die Absorption des Sauerstoffs dauert nicht wesentlich länger als die der Kohlensäure.

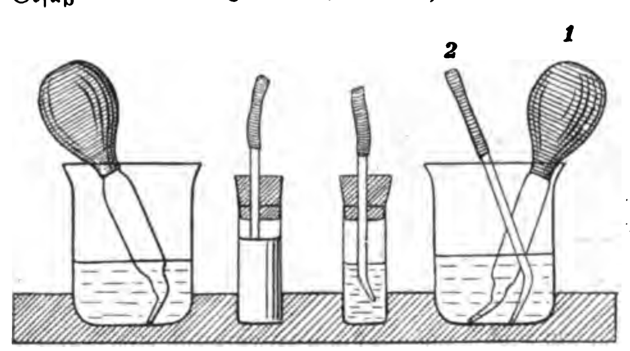


Abb. 34. Die Aufstellung der angewendeten Reagentien.

Die Volumenkorrektion des Gases, die infolge der geringfügigen Temperaturveränderung notwendig erscheint, wird so durchgeführt, daß man für jeden Zehntelgrad Temperatur-

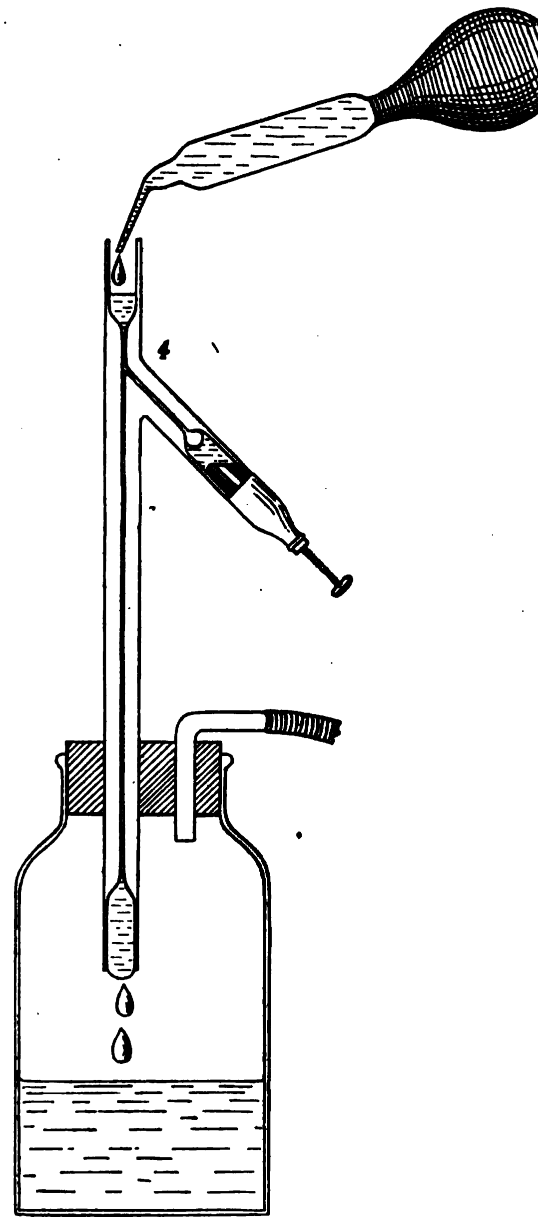


Abb. 35. Reinigung der Mikrobürette.

steigerung die Zahl 0,0002 vom Logarithmus des abgelesenen Volumens abzieht.

Aus Abb. 34 ist die Aufstellung der angewendeten Reagenzien ersichtlich.

Daß die vorstehend beschriebene Methode gleichfalls Fehlerquellen in sich birgt, ist nicht zu verwundern. Um sie möglichst herabzudrücken, sind daher verschiedene Vorsichtsmaßregeln geboten, die wenigstens der Hauptsache nach auseinandergesetzt werden sollen.

Die wichtigste Bedingung ist ein absolut reiner Apparat. Die beiden Menisken der Blase müssen normale Form zeigen und die beiden Enden der Blase müssen selbst den geringsten Bewegungen der Schraube folgen. In dem von der Blase eingenommenen Teil der Röhre darf auch nicht die Spur einer Flüssigkeit wahrgenommen werden. Die Reinigung des Apparates wird mittels der in Abb. 35 gezeigten Einrichtung vorgenommen. Nach der Entfernung des Stöpsels an der Spitze wird die Reinigungsflüssigkeit (starke Schwefelsäure, Chromsäuregemisch u. dgl.) rasch durch die Röhre gepumpt; dabei soll eine Luftblase in der Röhre (4) die Berührung des Quecksilbers mit der zu reinigenden Flüssigkeit verhindern. Nach der Reinigung füllt man den Apparat mit destilliertem Wasser und setzt den Stöpsel wieder ein.

Weiter ist noch wichtig, daß die Flüssigkeit, die sich über der Blase befindet, mit dem Absorptionsmittel im Abzugsrohr nicht in Berührung kommt. Man darf daher die Blase während der Absorption nicht tiefer hinunter bewegen, als es Abb. 33 andeutet. Andererseits muß die Blase während des Ersetzens der absorbierenden Flüssigkeit vollständig in die enge Röhre gezogen werden.

Bei der Bestimmung der Kohlensäure soll die Blase um mindestens $^2/_3$ ihrer Länge hin und her bewegt werden. Man bringt auf diese Art stets frisches Absorptionsmittel mit der Blase in Berührung und verhindert so die eventuelle allmähliche Wiederabgabe des Gases. Die Genauigkeit, die mit dem beschriebenen mikrogasanalytischen Apparat erzielt werden kann, hängt hauptsächlich von den Bestimmungen der Blasenlängen ab; in der Regel sind Fehler von $\pm$ 0,2% unvermeidlich.

Der Apparat ist im Handel erhältlich (vgl. das Apparatverzeichnis auf S. 68). Seine Zusammenstellung zum Gebrauch ist sehr einfach: Nach dem Einfetten der Schraube mit Vaselin wird in das obere Abzugsröhrchen (2) Quecksilber gegossen und durch die Schraube in (3) gepumpt, während man (1) mit dem Finger verschlossen hält. Sodann wird (2) mit der Wasserstrahlpumpe verbunden, wodurch man die Dichtigkeit von (3) feststellt und die an der Schraube haftenden Luftbläschen entfernt.

Anhang.

I. Nach den Erscheinungsjahren geordnetes Verzeichnis der wichtigsten selbständigen mikrochemischen Werke.

Ultzmann & Hofmann, Atlas der physiologischen und pathologischen Harnsedimente; Wien, Verlag Braumüller; 1872.

Boricky, Elemente einer neuen chemisch-mikroskopischen Mineral- und Gesteinsanalyse; Prag, Verlag Rivnac; 1877.

Haushofer, Mikrochemische Reaktionen; Braunschweig, Verlag Vieweg; 1885.

Klement et Renard, Reactions microchimiques à cristaux et leur application en Analyse qualitative; Brüssel, Verlag Manseaux; Paris, Verlag G. Barré; 1886.

Zimmermann, Die botanische Mikrotechnik; Tübingen, Verlag der Lauppschen Buchhandlung; 1892.

Behrens, Das mikroskopische Gefüge der Metalle und Legierungen; Hamburg, Verlag Voß; 1894.

Apáthy St., Die Mikrotechnik der tierischen Morphologie; Braunschweig, Verlag Hirzel; 1896.

Schroeder van der Kolk, Kurze Anleitung zur mikroskopischen Kristallbestimmung; Wiesbaden, Verlag Kreidel; 1898.

Behrens, Anleitung zur mikrochemischen Analyse; 2. Auflage; Hamburg, Verlag Voß; 1899.

Behrens, Anleitung zur mikrochemischen Analyse der wichtigsten organischen Verbindungen, 4 Bände; Hamburg, Verlag L. Voß.

Behrens, Mikrochemische Technik; Hamburg, Verlag Voß; 1900.

Huisse, A. C., Atlas zum Gebrauch bei der mikrochemischen Analyse; Leiden, Verlag Brill; 1900.

Hinrichs G. C., First course in Microchemica Analysis; St. Louis, Mo., U. S.; New York and Leipzig. Lehnke & Büchner; London, H. Grevel; Paris, Le Sondier; 1904.

Bourgeois, Introduction à l'Analyse microchimique; Paris, Verlag Hachette & Co, 1907.

Kratschmer und Senft, Mikroskopische und mikrochemische Untersuchungen der Harnsedimente; Wien, Verlag J. Safar; 1909.

Schoorl, Beiträge zur mikrochemischen Analyse; Wiesbaden, Verlag Kreidl; 1909.

Emich, Lehrbuch der Mikrochemie; Wiesbaden, Verlag Bergmann; 1911.

Gruttering, Alide, Beiträge zur mikrochemischen Analyse von Alkaloiden und Drogen mit besonderer Berücksichtigung der Methoden von Behrens; Rotterdam, Verlag W. L. & Brusse; 1911.

Eder, R., Über Mikrosublimation von Alkaloiden im luftverdünnten Raum; Diss. Zürich 1912.

II. Verzeichnis der benutzten Abhandlungen und Notizen.

1. Behrens, Th. H., Ztschr. f. anal. Chemie. Bd. 30, S. 125 u. a.
2. Emich, F. u. Donau, J., Über die Behandlung von kleinen Niederschlagsmengen. Ein Beitrag zur qualitativen und quantitativen mikrochemischen Analyse (Monatshefte für Chemie, 30, 745).
3. Donau, J., Über ein Filterschälchen zur Behandlung kleiner Niederschlagsmengen (Monatshefte für Chemie, Bd. 32, S. 31—40).
4. Donau, J., Weitere Versuche über die quantitative Behandlung kleiner Niederschlagsmengen (Monatshefte für Chemie, Bd. 32, S. 1115—39).
5. Emich, F., Mikrochemischer Nachweis von Alkalien und Säuren; Notiz über die Auffindung kleiner Mengen von Ozon und Wasser (Monatshefte f. Chemie, Bd. 22, 1901; S. 670).
6. Emich, F., Notizen über die Lackmusseide (Monatshefte f. Chemie, Bd. 23, 1902; S. 76).
7. Donau, J., Mikrochemischer Nachweis des Goldes mittels kolloider Färbung der Seidenfaser (Monatshefte f. Chemie, Bd. 25, S. 545).
8. Emich, F., Über die Anwendung von Gespinstfasern in der Mikrochemie (Ann. d. Chemie, Bd. 351, S. 426—438).
9. Traube, J., Über Kapillaranalyse (Ber. d. D. Ch. G., 44. Jahrgang, S. 556; 1911).
10. Traube, J., Zur Geschichte der Kapillaranalyse (Journ. f. prakt. Ch. N. F., 34. Bd., 292; 1886).
11. Traube, J., Über den Gebrauch der Stalagmometer (Berichte d. D. Ch. G., 20., S. 2644, 2824, 2829, 2831; [1887] und Bio. Z. 24., 341 [1910]).
12. Ascoli, M. u. Izar, Methode zur Diagnose von Krebs, Syphilis, Tuberkulose usw. (Pflügers Arch. f. d. ges. Physiolog. 105., 559 [1904]; 123., 419 [1908]; 132., 551 [1910]).
13. Traube, J., Über ein Kapillarimeter (Journal f. prakt. Ch. N. F., 31., 177).
14. Traube, J., (Journ. f. prakt. Ch., N. F., Bd. 34, S. 7 und 297).
15. Emich, F. u. Donau, J., Ein einfaches Verfahren zur Ermittlung der Farbe kleiner Mengen von schwach gefärbten Flüssigkeiten und seine Anwendung in der mikrochemischen Analyse (Monatshefte f. Chemie, Bd. 28, S. 825—830, 1907).
16. Donau, J., Spektroskopische Versuche mit kleinen Flüssigkeitsmengen (Monatshefte für Chemie, Bd. 29, S. 959—963, 1908).

17. Donau, J., Färbung der Boraxperle durch kolloid gelöste Edelmetalle. (Monatshefte für Chemie, Bd. 25, S. 915—918, 1904).
18. Donau, J., Färbung der Phosphorsalzperle durch kolloid gelöste Edelmetalle (Zeitschrift f. Chemie und Indust. der Kolloide, 2. Jahrg., S. 273—275).
19. Louis, J., Cuttmann u. Rothberg, P., Anwendung der „Glühreaktion" zum qualitativen Nachweis von Platinmetallen (Journal Americ. Chem. Soc., 33., 718; Ch. Zent. 1911, IIa, 490).
20. Lehmann, H., Lumineszenzanalyse (Vortrag, Ztschr. f. angew. Chemie, 25. Jahrg., S. 1110).
21. Pilch, F., Maßanalytische Versuche mit kleinen Flüssigkeitsmengen (Monatshefte f. Chemie, Bd. 32, S. 21—29).
22. Donau, J., Polarimetrische Versuche mit kleinen Flüssigkeitsmengen (Monatshefte f. Chemie, Bd. 29, S. 333—336). — Vgl. auch E. Fischer, Über Mikropolarisation (Berichte d. D. Ch. G., Bd. 44, S. 129).
23. Wartenberg, v., Bestimmung des spezifischen Gewichts kleiner Flüssigkeitsmengen (Berichte d. D. Ch. G., 42, S. 1126).
24. Krogh, A., Mikrogasanalyse (Skandinavisches Archiv f. Physiologie, 20., S. 279; 1908).
25. Pregl, F., Die quantitative Mikroelementaranalyse organischer Substanzen (Handb. d. Biochemischen Arbeitsmethoden, Verlag Urban u. Schwarzenberg, Berlin; 1912, S. 1307—1356).
26. Donau, J., Über die Bestimmung des Schwefels und der Halogene in kleinen Mengen organischer Substanzen (Monatshefte f. Chemie, Bd. 33, S. 169—176).
27. Donau, J., Über die quantitative Behandlung kleiner Niederschlagsmengen (Monatshefte f. Chemie, Bd. 34, S. 1515—20).

III. Andere einschlägige Veröffentlichungen.

1. Barger, Molekulargewichtsbestimmungen geringer Stoffmengen (Berichte d. D. Ch. G., Bd. 37, S. 1754).
2. Biltz, Nachweis von Feuchtigkeitsspuren (Berichte d. D. Ch. G., Bd. 40, S. 2182).
3. Dutoit, Über Mikrotitration. (Journ. de chimie physique VIII S. 23).
4. Ebler, Über Mikrotitration (Berichte d. D. Ch. G., Bd. 43, S. 2615).
5. Fedorow, v., Die Praxis in der kristallochemischen Analyse und die Abfassung von Tabellen für dieselbe (Ztschr. f. Kristallogr., Bd. 50, S. 513—575).
6. Heimstädt, Das Fluoreszenzmikroskop (Ztschr. f. wiss. Mikroskopie, Bd. 28, S. 330 bis 337).
7. Lehmann, H., Lumineszenzanalyse mittels der Ultraviolett-Filterlampe (Phys. Ztschr., Bd. 13, S. 35—36; vgl. auch Chem. Zentralblatt, 1911 I, S. 55).
8. Mylius und Förster, Über Jodeosin als Indikator (Berichte d. D. Ch. G., Bd. 24, S. 1482).
9. Nernst, Gasdichtebestimmung bei sehr geringen Stoffmengen (Ztschr. f. Elektrochem., 1903, S. 622).
10. Schroeder van der Kolk, Mikroexsikkator (Ztschr. f. wiss. Mikrosk., Bd. 11, S. 419).
11. Steele und Grant, Mikrowage. (Proceedings of the chem. Soc. of London Ser. A. 82. S. 580).
12. Traube, Das Viskostagonometer (Biochem. Ztschr., Bd. 42, S. 500—503).
13. Wartenberg, v., Die Bestimmung des spezifischen Gewichts kleiner Flüssigkeitsmengen (Berichte d. D. Ch. G., Bd. 42, S. 1126).
14. —, Gasdichtebestimmung geringer Stoffmengen (Berichte d. D. Ch. G., Bd. 37, S. 1754).
15. Wolff, O., Die Ultraviolettfilterlampe als wichtiges Hilfsmittel zur Bestimmung der Reinheit chemischer Produkte (Chem. Ztg., Bd. 36, S. 197—198 und 1039).
16. Zsigmondy, R., und Heger, Über Mikrotitrationen (Ztschr. anorg. Ch., Bd. 68, S. 169).

IV. Verzeichnis der besprochenen Apparate und Geräte, sowie ihrer Bezugsquellen.

(Die mit * versehenen Behelfe werden bei der quantitativen mikrochemischen Gewichtsanalyse gebraucht.)

*Ablesevorrichtung für die Nernstsche Mikrowage, bestehend aus Stativ mit Kugelgelenk und Seitenarm und Ablesefernrohr, eventuell mit Okularmikrometer. Bezugsquelle des letzteren: Carl Zeiß, Jena. Preis M 30.— (mit Okularmikrom). Das Stativ dazu kann von einem Mechaniker hergestellt oder von Spindler u. Hoyer, Göttingen, um etwa M 20.— bezogen werden.

*Achatschälchen (etwa 3 cm Durchmesser) mit Pistill. Bezugsquelle: jede Handlung für Laboratoriumsbedarf. Preis etwa M 3.—.

*Amboß (Eisenstück in einem Holzblock), kleiner Hammer dazu.

*Aspiratoren (zwei tubulierte Halbliterflaschen). Bezugsquelle: jede Handlung für Laboratoriumsbedarf.

*Fällungsröhrchen und Zubehör. Werden am bequemsten selbst hergestellt.

Fernspektroskop, zum Beobachten kleiner oder schwacher Lichtquellen. Bezugsquelle: Carl Zeiß, Jena. Preis M 16.—.

*Filterschälchen und dazu gehörende Fällungsschälchen aus Platinfolie. Werden selbst verfertigt. Bezugsquelle der Platinfolien (0,0025 mm Dicke): Platinschmelze Heraeus, Hanau am Main. Preis etwa M 8.— pro Gramm. Die Folien sollen möglichst porenarm sein.

*Filtriervorrichtung, bestehend aus der Filtrierglocke, Filtrierkapillare, einem Hahn mit Schwanzbohrung, und einem Dreiweghahn. Die Glocke muß auf einer dicken Glasplatte gut aufgeschliffen und die Filtrierkapillare oben eben und poliert sein. Bezugsquelle: Vereinigte Fabriken für Laboratoriumsbedarf, Berlin N., Scharnhorststraße 22. Preis ungefähr M 8.—.

Gasanalytischer Apparat nach Krogh für Mikrogasanalysen. Bezugsquelle: F. Jacob, Kopenhagen, Hauserplads 14. Preis 20 dän. Kron.

*Glasstäbchen mit eben polierten Enden. Bezugsquelle: jede Handlung für Laboratoriumsbedarf.
*Gummiplatte oder großer weicher Gummistopfen benötigt bei der Herstellung von Schälchen aus Platinfolie. Bezugsquelle: jede Gummihandlung.
*Hakenpipette, lang ausgezogen, für Mikrocariusbestimmungen. Bezugsquelle: Glasbläser oder Selbstanfertigung.
*Heizblock aus Kupfer mit Bohrungen, zum Erhitzen der Mikrobomben. Bezugsquelle: jede Kupferschmiede. Preis etwa M 10.—.
Kapillaren, koloriskopische (farblos), spektroskopische (schwarz) und polarimetrische (schwarz). Alle Kapillarien müssen an den Enden eben poliert sein. Bezugsquelle: Carl Zeiß, Jena. Preis etwa M 4.—.
*Locheisen, zum Ausstanzen von Platinscheibchen, verschiedene Größen, etwa 6—20 mm, Holzhammer dazu. Bezugsquelle: jede Werkzeughandlung. Dazu Holzblock aus hartem Holz und ein Holzhammer.
Lumineszenzbochtkohlen mit Bogenlampe und Lehmannschem Ultraviolettfilter. Bezugsquelle: E. Seitz, Wetzlar. Preis M 100.—.
Magnesiastifte als Ersatz von Platindrähten für Flammen- und Perlenreaktionen. Bezugsquelle: Vereinigte Magnesia Comp. und E. Hildebrandt, A.-G., Berlin-Pankow. Preis per Stück 1 Pfennig.
Mikromaßanalytischer Apparat nach Pilch. Bezugsquelle: wird vom Glasbläser angefertigt. Preis etwa M 25.—.
Mikrosublimationsapparat. Bezugsquelle: A. Wittman, Zürich IV. Preis etwa Fr. 6.—.
*Mikrowage nach Nernst. Bezugsquelle: Spindler u. Hoyer, Göttingen. Preis etwa M 100.—, (ohne Ablesevorrichtung).
*Nadel zum Perforieren der Platinscheibchen.
Papierfilter, kleine, mittels Locheisen ausgestanzte Filterpapierscheibchen, weiß und schwarz (für helle Niederschläge).
*Pinzetten, darunter eine Schieberpinzette mit sehr langen Zinken. Bezugsquelle: jede Handlung für chirurgische Instrumente.
*Pipetten, kapillar ausgezogen, aus gewöhnlichem Glas. Werden am besten selbst angefertigt.
*Platinblech, etwa 25 cm² Flächeninhalt, zum Ausglühen der Schälchen. Bezugsquelle: Heraeus, Hanau a. Main.
*Platindrähte von 1, 0,5 und 0,1 mm Dicke. Bezugsquelle: dieselbe.
Platinfolien. Bezugsquelle: dieselbe. Der Folienpreis beträgt M 8.— pro Gramm. Die Dicke der Folien für Filtrierschälchen soll etwa 0,0025 mm betragen. Für Fällungsschälchen sind porenfreie Folien von 0,008 mm vorzuziehen.
*Platinsalmiak, zur Herstellung von Platinschwamm. Wird aus Platinabfällen selbst dargestellt oder aus einer Fabrik chemischer Produkte fertig bezogen.
*Platintiegelchen mit Deckel, zirka 2 g schwer, 1 cm³ Inhalt. Bezugsquelle:: Heraeus, Hanau a. Main. Preis etwa M 14.—.
*Preßstempel, als Form zur Herstellung von Platinschälchen aus Folien. (Geschliffene, mit Handhabe versehene Glas- oder Metallstäbe in verschiedenen Größen.) Bezugsquelle: Jede Handlung für Laboratoriumsbedarf.
Quarzdeckgläschen, -Objektträger, -schälchen, -uhrgläser. Bezugsquelle: Carl Zeiß, Jena.
*Quarzfäden für die Nernstsche Mikrowage. Bezugsquelle: Spindler u. Hoyer, Göttingen. Preis etwa M 1.— das Dutzend.
*Röhren aus schwer schmelzbarem Glas, etwa ³/₄ cm Durchmesser, eventuell auch gewöhnl. Glasröhren (bei Cariusbestimmungen zur Herstellung der Mikrobomben gebraucht).
*Sparbrenner, der die Mikroflamme liefert. Bezugsquelle: jede Handlung für Laboratoriumsbedarf. Preis M 5.—.
Spektralbrenner. Bezugsquelle: F. Hugershoff, Leipzig.
*Spritzflasche mit kapillarer Spritzröhre. Bezugsquelle: jede Handlung für Laboratoriumsbedarf.
*Stählerscher Block (Aluminiumblock zum Trocknen der Niederschläge). Bezugsquelle: jede Handlung für Laboratoriumsbedarf. Preis M 30.—.
Stalagmometer und Viskostagonometer nach Traube. Bezugsquelle: C. Gerhardt, Bonn am Rhein.
*Stativchen mit Kugelgelenk und kleiner Klammer. Bezugsquelle: jede mechanische Werkstätte. Preis etwa M 7.—.
*Uhrgläser, kleine und größere. Bezugsquelle: jede größere Uhrenhandlung.
*Wage nach Kuhlmann, zum genauen Wägen von Flüssigkeiten und festen Stoffen, auch als Ersatz der Nernstschen Mikrowage. Bezugsquelle: W. H. F. Kuhlmann, Hamburg 33. Preis samt feinstem Gewichtssatz M 270.
Zentrifuge. Bezugsquelle: Hugershoff, Fabrik chemischer Präparate, Leipzig. Preis samt Zubehör in einfacher Ausführung etwa M 50.—.

Außer den angeführten Apparaten und Geräten sind noch die sonst bei chemischen und mikroskopischen Arbeiten notwendigen Gegenstände vorrätig zu halten, besonders Platinösen, eingeschmolzene Platindrähte, kleine Federfahnen (Taube), Objektträger, Deckgläschen usw. Zum Aufbewahren der Reagentien verwende man Glasflaschen von etwa 100 cm³ Inhalt mit doppeltem Verschluß. Die Stöpsel und die darüber gestülpten Schutzkappen müssen sorgfältig ein- bezw. aufgeschliffen sein.

Das zur Auflösung und zum Waschen verwendete destillierte Wasser soll möglichst staubarm sein. Man verschafft es sich am leichtesten durch Abhebern aus einem größeren Behälter.

Schlagwort-Verzeichnis.

Wie untersuche ich den inneren Bau eines Grasfrosches?

Von H. Stridde.

Halte Frösche im Terrarium und beobachte sie! Füttere sie mit lebenden Regenwürmern oder mit Mehlwürmern! Achte auf die Nahrungsaufnahme! Fange einen Grasfrosch im Freien und gib dabei acht, wie das Tier zu seiner Verteidigung Wasser aus der Harnblase entleert! Betrachte den Schläfenfleck bei verschiedenen Grasfröschen! Bei alten Fröschen ist er meistens verblaßt. Beobachte Frösche in Kopula! (Laichzeit für Grasfrosch: Ende Februar, März — für Moorfrosch: Ende März, April — für Springfrosch: März, April — für Wasserfrosch: Ende Mai, Juni — für Laubfrosch: Mai.)

Betrachte die höckerartigen Wucherungen in der Epidermis eines brünstigen weiblichen Grasfrosches! Suche Froschlaich in Gräben, Tümpeln usw. an seichten Stellen, bringe ihn in ein Aquarium und verfolge die Entwicklung der Embryonen und der Kaulquappen! Betrachte an einem lebenden Frosche die Schwimmhaut unter dem Mikroskop (Frosch festhalten) und achte dabei auf die Bewegung der Chromatophoren und auf die Blutzirkulation! Halte Frösche in einem feuchten Terrarium und untersuche das Stratum corneum (Hornhaut), das während der periodischen Häutung des Frosches sich von der unter ihm liegenden Schleimschicht (Stratum mucosum, auch Keimschicht, Stratum germinativum genannt) ablöst. Beide Schichten bilden die Epidermis.

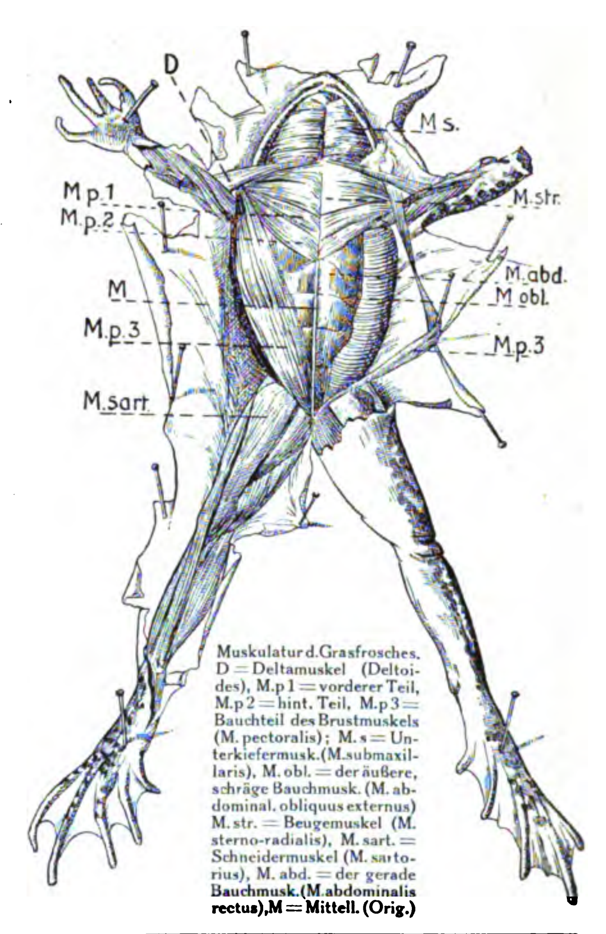
Innere Organisation des weiblichen Grasfrosches.

(Originalzeichnung.)

Töte einen Frosch in einem verdeckten Glase durch einige Tropfen Chloroform oder Äther! Schneide die Rückenhaut des Tieres auf und betrachte die unter ihr liegenden Lymphsäcke! Diese mit Lymphe erfüllten Hohlräume bewirken das lose Aufliegen der Körperhaut. Streife die Kopfhaut ab und achte dabei darauf, daß auch die Stirnhaut zwischen den beiden Augen mit abgelöst wird; denn in der Lederhaut hierselbst liegt das Stirnorgan (Parietalorgan), das als rudimentäres Sehorgan aufzufassen ist! Spanne die abgelöste Kopfhaut straff aus, halte sie gegen das Licht und suche die helle Stelle auf, den Sitz des Stirnauges! Man kann die gesamte Haut vom Körper entfernen, indem man sie rings um den Hals mit einer Schere aufschneidet und sie dann vom Rumpf und Gliedmaßen (unter Benützung eines Tuches wegen der Schlüpfrigkeit) abstreift. Dabei reißen leicht die einzelnen Septen, mit denen die Haut an der Körperwand befestigt ist. Bei einiger Vorsicht kann man vermeiden, daß die Lymphe aus den Lymphsäcken hervorspritzt. Diese Flüssigkeit kann in den Augen Entzündungen hervorrufen. Trenne durch einen Schnitt am After Enddarm und Körperhaut! Durch dieses Abstreifen der Haut ist die Muskulatur bloßgelegt. Löse äußere Muskelschichten ab, um tieferliegende freizulegen! Diese Arbeit

geht leichter vonstatten, wenn der enthäutete Frosch einige Stunden in 70-prozentigem Alkohol gelegen hat.

Schneide den Schultergürtel in der Nähe des Oberarmes durch und entferne ihn samt den Brustbeinbildungen! Vorsicht dabei, damit das darunter liegende Herz nicht beschädigt wird. Dieses pulsiert noch bei einem soeben getöteten Frosche. Schneide es samt Blutgefäßen heraus und lege es in phys. Kochsalzlösung! Es wird noch einige Stunden schlagen. Laß das Herz einige Tage in 3-prozentigem Formol oder in 70-prozentigem Alkohol härten und schneide es dann in der Mitte längs durch! Bestimme die inneren Abteilungen! Vergleiche die starken Muskelwände der Herzkammer mit den dünnen, jedoch muskulösen Wänden der beiden Vorkammern! Achte auf die Scheidewand (Septum atriorum), die die größere rechte Vorkammer von der kleineren linken trennt! Verfolge die vom Herzen ausgehenden Blutgefäße! Untersuche frisches Froschblut in physiologischer Kochsalzlösung unter dem Mikroskop! Unterscheide die Hämoglobin enthaltenden, gelblichen Blutkörperchen (Erythrozyten) von den hellen, amöboid beweglichen, kernhaltigen Blutkörperchen (Leukozyten)! Verwechsle diese nicht mit spindelartigen, hellen Zellen (Hämatoblasten), den Jugendzellen der Erythrozyten! (S. Praxis unter Abschnitt: Blut- und Lymphzellen!) —



Muskulatur d. Grasfrosches. D = Deltamuskel (Deltoides), M.p 1 = vorderer Teil, M.p 2 = hint. Teil, M.p 3 = Bauchteil des Brustmuskels (M. pectoralis); M. s = Unterkiefermusk. (M. submaxillaris), M. obl. = der äußere, schräge Bauchmusk. (M. abdominal. obliquus externus) M. str. = Beugemuskel (M. sterno-radialis), M. sart. = Schneidermuskel (M. sartorius), M. abd. = der gerade Bauchmusk. (M. abdominalis rectus), M = Mittell. (Orig.)

Physiologische Histologie

des Menschen- und Säugetier-Körpers

dargestellt in mikroskopischen

Original-Präparaten

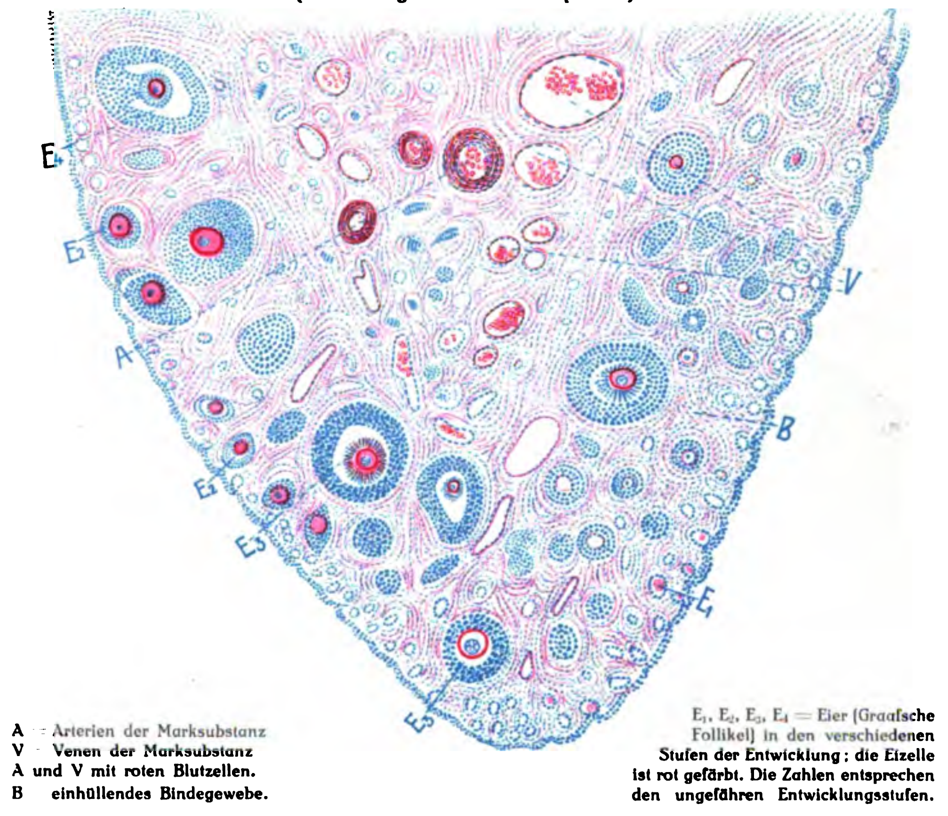
mit begleitendem Text und erklärenden Zeichnungen

von

Prof. Dr. Fr. Sigmund

Eierstock einer Hündin (Querschnitt) bei schwacher Vergrößerung

(Abbildung eines der Präparate)



A = Arterien der Marksubstanz
V = Venen der Marksubstanz
A und V mit roten Blutzellen.
B einhüllendes Bindegewebe.

E_1, E_2, E_3, E_4 = Eier (Graafsche Follikel) in den verschiedenen Stufen der Entwicklung; die Eizelle ist rot gefärbt. Die Zahlen entsprechen den ungefähren Entwicklungsstufen.

C. Der Nagel. Der Nagel ist eine hornige Verdickung der Oberhaut an den letzten Finger- resp. Zehengliedern. Beim Menschen und bei den höheren Affen überzieht er als Platte nur den oberen Teil des Fingergliedes, während er bei den übrigen Säugern das ganze Zehenglied als Klaue, Huf, Kralle umhüllt. Sein Bau ist von dem der übrigen Epidermis nicht wesentlich verschieden. Die Keimschicht des Nagels ist die Fortsetzung der allgemeinen Oberhautkeimschicht, die aber am Grunde des Nagels eine Verdickung, das Nagelbett, erfährt (äußerlich als halbmondförmiger weißer Fleck wahrnehmbar).

Hier wird die Hauptmasse der Nagelsubstanz erzeugt, indem die Zellen nach oben zu verhornen und durch Kittsubstanz in einen festen Verband gelangen; die verhornten Zellen behalten ihren Kern, sind aber gleichwohl leblos. Die hier im Nagelbett erzeugte Nagelsubstanz wird ununterbrochen schief nach aufwärts vorgeschoben; die weiter vorn gelegene Keimschicht des Nagels liefert nur von unten her wenig neue Hornmasse, die zur Verdickung des Nagels dient. Seitwärts und rückwärts steckt der Nagel in einer Hautfalte, dem Nagelfalz, seitlich überwuchern ihn zwei Hautwälle, die Nagelwälle.

Abb. 26. Ein Stück aus der Abbildung 25 bei starker Vergrößerung. N = innere Schichte der Nagelsubstanz. N¹ = äußere Schichte der Nagelsubstanz. K = Keimschichte des Nagelbettes. P = Lederhautpapillen des Nagelbettes. Z = Zylinderschichte. B = Blutgefäße. (Vergrößerung ungefähr 150 lin.)

Zu Beginn des 4. Monats beginnt die Nagelbildung beim menschlichen Embryo damit, daß sich aus der Zylinderschicht der Oberhaut nur mehr Zellen von der Eigenschaft des stratum lucidum (durchsichtige Schicht) bilden, die eine Zeitlang von der schon verhornten Epidermisschicht (stratum corneum) überdeckt werden. Gegen Ende des 6. Monats bricht dieses den eigentlichen Nagel bildende stratum lucidum die darüber lagernde hornige Faserschicht (Eponychum) durch und erreicht den freien Rand des Fingers. Abbildung 25 zeigt einen Querschnitt durch den Fingernagel und das angrenzende Gewebe eines Kindes. Der untere Teil der Fingerspitze (die Fingerbeere) ist weggeschnitten. Die Keimschichte der Oberhaut geht in die des Nagels über, zeichnet sich aber vor jener durch die zahlreichen Lederhautpapillen aus, die in der Längsrichtung des Nagels verlaufen und dadurch ein System parallel ziehender Rillen bilden (Abb. 26 P). Die den Papillen anliegenden Zellen sind auffallend langgestreckt (Zylinderschichte); nach oben zu nehmen die aus ihr hervorgehenden Zellagen eine kugelige oder polygonale Gestalt an. Fast ohne Übergang treten die langgestreckten und flachen Hornzellen des Nagels auf, deren tote Kerne rot gefärbt sind. Die äußerste Schichte des Nagels zeigt schon einen lockeren Zellverband.

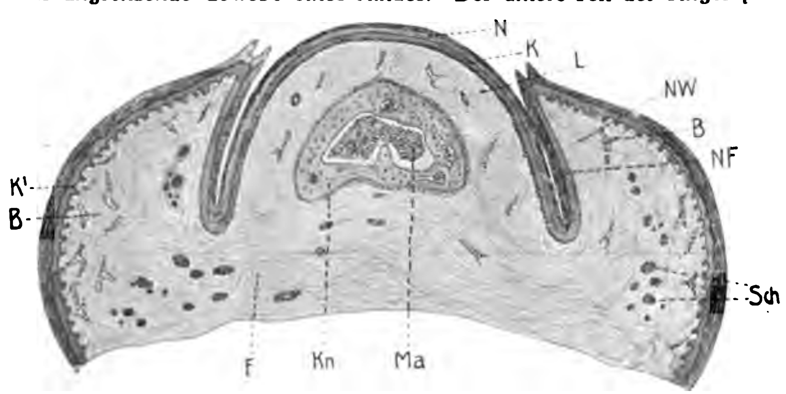
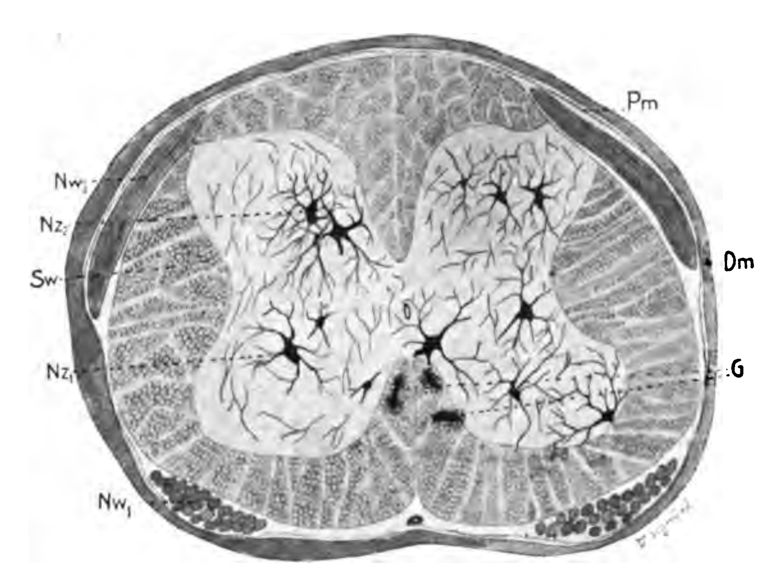


Abb. 25. Querschnitt durch den Fingernagel und das angrenzende Gewebe des Menschen. N = Nagelsubstanz. K = Keimschichte des Nagels (Nagelbett). K¹ = Keimschichte der Haut. L = Lederhaut des Nagelbettes. NW = Nagelwall. B = Blutgefäße. NF = Nagelfalz. Sch = Schweißdrüsenknäuel. F = Fettzellen. Kn = Fingerknochen. Ma = Markzellen des Fingerknochens. (Vergrößerung ungefähr 35 lin.)



Querschnitt durch das Rückenmark der Katze (Silberimprägnation nach Golgi).

Dm = derbe Hülle des Rückenmarkes (dura mater). Pm = zarte Hülle des Rückenmarkes (pia mater). Nz_1 = Nervenzellen des Vorderhornes mit Fortsätzen. Nz_2 = Nervenzellen des Hinterhornes mit Fortsätzen. Nw_1 = quer getroffene vordere Nervenwurzel. Nw_2 = schief getroffene hintere Nervenwurzel. Sw = quer geschnittene Nervenfasern der weißen Rückenmarksubstanz. G = Bindegewebszellen der Nervensubstanz (Gliazellen).

Aufgaben und Vorzüge

der Sigmund'schen

„Physiologischen Histologie"

Die Vorgänge, die sich unseren Augen verborgen im lebenden Körper abspielen, deren Abbild jedoch der Bau des betr. Organes ist, gehören zu den fesselndsten der gesamten Naturwissenschaft. Wohl sind bisher in zahlreichen trefflichen Handbüchern der Histologie die Vorgänge der Befruchtung und der Blutbildung, der Zellteilung und des Wachstums, der Bau des Gehirns und der Fortpflanzungsorgane bildlich dargestellt und begrifflich erläutert worden, so daß keinem Naturwissenschaftler die allgemeinen Begriffe davon fehlen werden. Aber es fehlte der Histologie das Wichtigste, was ein Naturobjekt zum anziehenden und fesselnden Gegenstand des Studiums macht, die biologische Deutung und gegenständliche Anschauung. Denn das Präparat selber haben die meisten nur in ihrer Studienzeit flüchtig zu sehen bekommen. Die letzte Quelle des Studiums war also bisher die Zeichnung. Sie ist und bleibt aber immer nur ein armseliger Ersatz, sei sie auch von Meisterhand ausgeführt

und mit allen Feinheiten neuzeitlicher Technik reproduziert. Der Zeichnung fehlt vor allem die Möglichkeit der weiteren Auflösung; sie besteht aus farbigen Punkten und Strichen, die bei wachsender Vergrößerung höchstens zu Farbenklecksen auswachsen. Das natürliche Präparat hingegen bietet bei jeder wechselnden Vergrößerung neue Einzelheiten und neue Aufschlüsse, deren Gegenständlichkeit kein Zeichenstift in flächenhafter Abbildung wiederzugeben vermag. Dazu kommt, daß die Zeichnung meist nur eine schematisierende Auswahl aus den überwältigenden Einzelheiten des Präparates sein kann. So gestaltet sich im Kopfe des Lesers vielfach ein verstümmeltes und elementenarmes Bild, das mit der Wirklichkeit nichts mehr gemein hat. In unserm neuen Werk, das

Originalpräparat, Abbildung und Erläuterung

vereinigt, soll die ganze Wirklichkeit zu dem Beschauer sprechen. Hier wird also **zum ersten Male** dem wissenschaftlichen

Forscher und Studenten

sei er nun Biologe, Zoologe, Botaniker, Physiologe oder praktischer Arzt, das unumgänglich nötige Material geboten. Wer da weiß, wie viele die Schwierigkeiten der Beschaffung, besonders von Schnittpräparaten, die Seltenheit der Objekte, die Schwierigkeit der Färbe- und Konservierungsmethoden und vor allem die hohen Preise der Hilfsapparate (Mikrotome) abschreckten, der wird es mit besonderer Freude begrüßen, daß hier nun auch der

Naturfreund und Amateur-Mikroſkopiker

die Möglichkeit findet, sich die tieferen Kenntnisse zu erwerben, die sonst nur ein langjähriges Studium an Universitätslaboratorien vermitteln kann.

Aus diesem Grund ist auch der Text des Werkes so gehalten, daß bei voller Wahrung des wissenschaftlichen Standpunktes eine **auch dem Laien verständliche Sprache** (unter Vermeidung aller unnötigen Fachausdrücke) angewendet wurde. Besonderen Wert hat Herr Prof. Sigmund darauf gelegt, daß in erster Linie typische Präparate gewählt wurden, die auch im Schulunterricht Verwendung finden können, so daß auch

der Lehrer und die Schule

in vollem Maße berücksichtigt sind. — Der im Erscheinen begriffene **erste Teil** (10 Lieferungen zu je 2—3 Bogen Text und 10—13 Präparaten auf 10 Objektträgern), die „Physiologische Histologie des Menschen- und Säugetierkörpers" ist auf physiologischer Grundlage aufgebaut. Der Funktion nach zusammengehörige Organe werden jedesmal als geschlossenes Ganzes behandelt. Spätere Teile werden die vergleichende Anatomie der übrigen Wirbeltiere und der Wirbellosen, der Kryptogamen, Gefäßkryptogamen und Phanerogamen behandeln.

In technischer Hinsicht kommen alle Methoden zur Anwendung, die geeignet sind, wesentliche Aufschlüsse über den mikroskopischen Bau der Organe zu geben, und dauerhafte Präparate zu liefern. Eine sechsjährige Vorarbeit gab darüber hinreichenden Aufschluß.

Hervorzuheben sind besonders Präparate des Zentralnervensystems und der Sinnesorgane nach Golgi, Weigert, Ramon y Cajal, ferner die Nervenendorgane nach der Vergoldungsmethode, Präparate, die hier wohl zum erstenmale der breiten Öffentlichkeit zugänglich gemacht werden, da sie sonst im Handel kaum oder nur zu sehr hohen Preisen (3—4 M das Stück) zu haben sind.

Das Werk umfaßt zehn Lieferungen

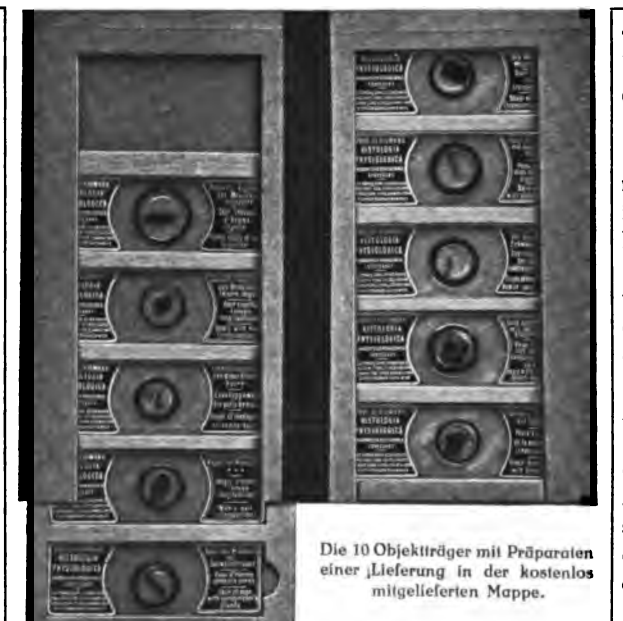
Die erste Lieferung bringt **12 auf 10 Objektträgern montierte Präparate und 1 Erläuterungsheft** (zugleich allgemeine Einführung in die Histologie) über

Die Haut

ihre Organe und deren Entwicklung

und kann jederzeit zum Preise von M 10.— bezogen werden. Jeder Besitzer eines Mikroskops sollte sich wenigstens diese hochinteressante Einführungs-Lieferung zulegen.

In den Präparaten werden die Organgruppen in ihrem zellulären Aufbau, der Blutversorgung und Innervierung, zwei bis drei auch in ihrer embryonalen Entwicklung dargestellt. Besonderes Gewicht legt der Verfasser auf die Präparation und Erläuterung jener Vorgänge, an die unser höchstes Interesse geknüpft ist, und worüber der größte Teil der naturwissenschaftlich Gebildeten nur nach schematischen Zeichnungen orientiert ist, also auf den Bau des Zentralnervensystems und der Sinnesorgane, die Vorgänge der Eireifung u. Samenbildung, der Befruchtung und ersten Entwicklung, auf das Entstehen und Vergehen der Blutelemente u. v. m.



Die 10 Objektträger mit Präparaten einer Lieferung in der kostenlos mitgelieferten Mappe.

Die weiteren Lieferungen behandeln:

Lfg. 2. **Die Organe der Bewegung** (Muskeln, Sehnen, Knochen, Knorpel, Gelenke).
Lfg. 3. **Zentralnervensystem** (Gehirn, Rückenmark, Spinalganglien).
Lfg. 4. **Fortpflanzungsorgane.**
Lfg. 5. **Organe der Atmung; Organe der Harnbildung u. -ausscheidung.**
Lfg. 6. **Das Auge u. seine Hilfsorgane.**
Lfg. 7. **Das Gehörorgan, das Geruchs- u. Geschmacksorgan, die Tastorgane.**
Lfg. 8. **Die Organe der Blutzirkulation und Blutbildung.**
Lfg. 9. }
„ 10. } **Die Organe der Verdauung.**

Vierteljährlich erscheint eine Lieferung